

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт–Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

Кафедра химии и технологии каучука и резины

Н.К. Скворцов

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебное пособие
для студентов заочной формы обучения
специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений»
специализация «Химическая технология синтетического каучука и
элементоорганических соединений»

Санкт-Петербург
2010

Скворцов Н. К. Основы химии и технологии элементо-органических соединений: Учебное пособие / Н.К.Скворцов - С-Пб.: СПбГТИ(ТУ), 2010. – 88 с.

23 рис., 11 табл., библиогр. 12 назв.

В учебном пособии представлены тексты лекций по дисциплине «Химия и технология элементоорганических соединений» для студентов специальности 204501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», специализация «Химия и технология каучука и резины». Рассмотрены общие особенности строения и свойств элементоорганических соединений и основы химии и технологии основных непереходных элементов: металлов I-II групп, III группы: бора и алюминия, IV группы: органических производных кремния, олова и свинца, V группы: - фосфора.

Предназначено для студентов 5 курса заочной формы обучения и соответствует рабочей программе дисциплины «Химия и технология элементоорганических соединений»

Рецензенты:

1. Санкт-Петербургский Государственный технический университет растительных полимеров, зав.кафедрой органической химии, д-р хим. наук. проф. Ю.Г. Тришин
2. Б.И. Ионин, д-р хим. наук, проф. СПбГТИ(ТУ)

Утверждены на заседании учебно-методической комиссии факультета технологии органического синтеза и полимерных материалов 19.10. 2010 г.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ ЭОС	5
1.1 Рождение химии элементоорганических соединений.....	5
1.2 Основные понятия элементоорганической химии	6
1.3 Причины особого интереса к ЭОС	7
2 ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ЭОС	8
2.1 Особенности химических связей ЭОС.....	8
2.2 Влияние атомного радиуса.....	8
2.3 Влияние электроотрицательности.....	9
2.4 Влияние низколежащих вакантных орбиталей.....	10
2.5 Основные особенности реакционной способности ЭОС.....	11
3 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	13
4 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ	17
4.1 БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (БОС)	17
4.2 Алюминийорганические соединения.....	23
4.3 Практическое значение АОС	24
4.4 Основные химические реакции АОС.....	26
4.5 Промышленные способы получения. Синтез через сесквихлорид.....	27
4.6 Метод прямого синтеза.....	28
4.7 Синтезы на основе АОС. Синтез высших олефинов.....	30
4.8 Синтез высших спиртов	31
5 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.....	32
5.1 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (КОС).....	32
5.2 Оловоорганические соединения (ООС).....	50
5.3 Свинецорганические соединения (СОС)	52
6 ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	55
ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ.....	68
КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ	69
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ.....	74
ЛИТЕРАТУРА	75

ВВЕДЕНИЕ

Для студентов, обучающихся по специальности "Химическая технология высокомолекулярных соединений", специализации "Технология элементоорганических и неорганических полимеров" необходимы знания по химии и технологии элементоорганических соединений, на применении которых в качестве катализаторов основано производство многих высокомолекулярных соединений. Кроме того, для большинства полимеров специального назначения элементоорганические соединения служат мономерами.

С одной стороны, благодаря развитие химии элементоорганических соединений (ЭОС) открыло новые возможности для создания уникальных веществ и материалов, важных для всех отраслей техники и народного хозяйства, электроники, медицины, биологии и т.д.

С другой стороны, эта область химии внесла новые представления в теорию химической связи, в понятия валентности и реакционной способности.

Основной задачей данного учебного пособия является изложение основ химии важнейших классов ЭОС непереходных элементов. Рассмотрены фундаментальные вопросы, связанные с природой, свойствами и особенностями химических связей ЭОС, их реакционной способностью, а также изучение теоретических основ и практического оформления ряда технологических процессов получения некоторых производных ЭОС.

1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ ЭОС

1.1 Рождение химии элементоорганических соединений

В ходе развития науки на определенных этапах характерно выделение различных разделов, в частности для химии: неорганической, органической, коллоидной, физической и т.п. То есть происходит дифференциация.

С другой стороны наблюдается интеграция – смыкание и переплетение с другими областями науки и между отдельными дифференцированными областями: биохимия, радиохимия, биофизическая химия, биомиметика и т.п.

Построение моста между двумя разделившимися континентами – органической и неорганической химией – привело, по выражению академика А.Н.Несмеянова, к образованию "третьего континента" – элементоорганической химии.

Уже с середины 19-го века стали закладываться фермы будущего моста, которому суждено было в наше время соединить два далеко разошедшихся "материка" – органическую и неорганическую химии. Объединению способствовало со стороны органической химии развитие химии металлоорганических соединений. Уже в 1850 году были открыты простейшие металлоорганические производные, в том числе, например, известный тетраэтилсвинец, нашедший применение в качестве антидетонатора для двигателей внутреннего сгорания лишь через 70 лет. С конца девятнадцатого века стало усиленно развиваться применение в синтезе металлоорганических соединений переходных металлов – сначала цинка, затем магния и лития, позднее к ним примкнули соединения алюминия.

Со стороны неорганической химии такими "первыми камнями" стали комплексные соединения с органическими лигандами. Многие из них известны с прошлого века, однако строение их стало понятным гораздо позднее.

Через сто лет после получения первых металлоорганических соединений (все они тогда представляли соединения так называемых переходных металлов – олова, свинца, ртути и т.д.) были открыты особого типа удивительные металлоорганические соединения переходных металлов (железа, кобальта, никеля, металлов платиновой группы). Эти исследования развеяли длительное время господствовавшее утверждение о невозможности получения органических соединений металлов VI, VII и VIII групп – периодической системы элементов. Только за последние десятилетия удалось получить органические соединения большинства из 105 элементов периодической системы Д.И.Менделеева.

Одним из ключевых соединений в рождении химии ЭОС явилось открытие *ферроцена*. В 1951-52 гг. одновременно три группы исследователей получили это органическое соединение железа. Английский студент Т.Кили и его руководитель П.Посон исследовали получение дициклопентадиенила в присутствии хлорида железа и неожиданно получили совершенно новое вещество. Другая группа английских ученых, в составе Миллера, Теббота и

Треймана, изучала каталитические реакции циклопентадиена в присутствии железосодержащих катализаторов и тоже выделила новое вещество оранжевого цвета. Третья группа – Вудворд и сотрудники – также описала соединение аналогичного состава, тщательные анализы которого выявили его структуру – два циклопентадиенильных остатка и железо. Его характеризовала необычная термическая стойкость (до 470°C), и химическая стойкость – не разрушалось при нагревании с соляной кислотой и щелочами. Двойные связи не проявляли свойственный им ненасыщенный характер.

Но в то же время наблюдались реакции замещения, свойственные ароматическим соединениям. Рентгеноструктурные исследования позволили выяснить структуру вещества, которая оказалась достаточно неожиданной. Ранее предлагаемая формула не соответствовала действительности. Железо в ферроцене (название дано Вудвордом) оказалось зажатым между двумя плоскостями пятиугольников. Необычная связь металла одновременно со многими атомами углерода получила название *ценовой* связи. Классические схемы были бессильны дать ответ о природе связи в этом соединении. Эти соединения, получившие название *сэндвичевых*, можно в равной мере отнести к объектам органической химии и одновременно к комплексным соединениям, в которых циклопентадиенильная группа является пятиэлектронным лигандом.

Открытие ферроцена и подобных соединений знаменует рождение элементарной органической химии. Изучение таких соединений дало возможность коренным образом обновить представления о валентности и типах химической связи.

Единство металлоорганической и комплексной структуры ферроцена, а теперь уже многочисленных веществ этого типа и было тем качеством, которое позволило соединить обе половинки "моста" и завершить слияние органической и неорганической химии.

С 1954 года в СССР был создан первый в мире Институт элементарноорганических соединений (ИНЭОС), который носит в настоящее время имя академика Александра Николаевича Несмеянова.

В начале прошлого века был получен тетракарбонил никеля, и химия этих соединений, имеющих в настоящее время огромное значение, захватила в свою орбиту многие переходные металлы.

Еще больший интерес представляют комплексы переходных металлов с непредельными углеводородами. Они составляют основу или выступают в качестве интермедиатов в большом числе процессов получения важнейших мономеров и полимеров. Химия металлоорганических комплексов переходных металлов играет огромную и все возрастающую роль в синтетической органической химии, включая и промышленное производство.

1.2 Основные понятия элементарной органической химии

Органическая химия – химия соединений углерода и его соединений с элементами-органогенами: $\text{H}, \text{O}, \text{N}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{S}, \text{P}$.

Металлоорганическая химия – изучает соединения со связями $\text{M} - \text{C}$.

Здесь можно выделить два принципиально отличных типа металлоорганических соединений: соединения непереходных металлов и соединения переходных металлов.

Химия соединений со связями $C-\text{Э}$ ($\text{Э} = B, P, As, Si$ и т.п.) "металлоидорганическая" химия.

Хотя металлоидов намного меньше, чем металлов, но химия их гораздо обширнее. Каждый из металлоидов образует свои обширные разделы химии.

Таким образом, элементорганическая химия объединяет исследование всех соединений, имеющих связь углерод – элемент-неорганоген.

Термин *элементорганическая химия* принят в основном в отечественной литературе. В зарубежной научной литературе пользуются понятиями металлоорганической (Organometallic) и металлоидорганической (Organometalloidal) химии.

Огромный вклад в развитие различных направлений внесли исследования российских ученых: Несмеянова А.Н., Долгова Б.Н, Разуваева, Захаркина, Петрова А.Д., Петрова А.А., Воронкова М.Г., Вольпина М.Е., Шилова А.Н., Андрианова К.А., Миронова, Арбузова А.Е. Кабачника М.И., Рейхсфельда В.О. и многих других.

1.3 Причины особого интереса к ЭОС

Теоретический, связанный с особенностями химических связей, образуемых ЭОС,

Практический, связанный с особыми свойствами продуктов и материалов, получаемых на основе ЭОС (требованиям современной техники не удовлетворяют материалы, полученные только на основе углерода или классических неорганических соединений). ЭОС по свойствам и строению значительно отличаются от классических органических и неорганических соединений, занимая промежуточное положение. В природе ЭОС встречаются крайне редко и их получают синтетическим путем.

2 ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ЭОС

2.1 Особенности химических связей ЭОС

Особенности связей $C-\text{Э}$, в свою очередь, существенно зависят от природы элемента. Наиболее сильно это отличие проявляется при сравнении непереходных и переходных элементов. Рассмотренные ниже обобщения будут касаться главным образом элементоорганических соединений непереходных элементов.

1. Неспособность элементов-неорганогенов образовывать стабильные кратные связи классического типа: $C=C, C=N, C=O$, но не $Si=Si, Si=C$.

2. Высокая полярность большинства связей.

3. Способность к комплексообразованию и проявлению внутри-молекулярных эффектов.

4. Высокая реакционная способность большинства связей.

Проявление этих особенностей обусловлено следующими причинами:

1. Различие в радиусе атомов.

2. Широкие пределы изменения электроотрицательности атомов.

3. Наличие низколежащих вакантных орбиталей.

Рассмотрим влияние каждого из этих параметров более подробно.

2.2 Влияние атомного радиуса

Увеличение атомного радиуса приводит к тому, что орбитали, из-за большого размера атомов, оказываются диффузными: создаются плохие условия для перекрывания, и большие атомы не способны образовывать прочные кратные связи типа $p-p$ (перекрывание происходит в диффузной области).

Например, атом кремния в полтора раза больше, чем атом углерода: ковалентный радиус 0.117 нм (у $C - 0.077$). Функциональные группы ($-Cl, -Br, -OH, -OR, -NH_2$ и др.) находятся у атома кремния на большем расстоянии, например Cl в $SiCl_4$ и CCl_4 на 0.329 и 0.298 нм, поэтому атом кремния менее экранирован, чем углерод.

Количественной мерой способности к перекрыванию может служить интеграл перекрывания между атомами, который получается из квантовохимических расчетов (рисунок 1.1).

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau$$

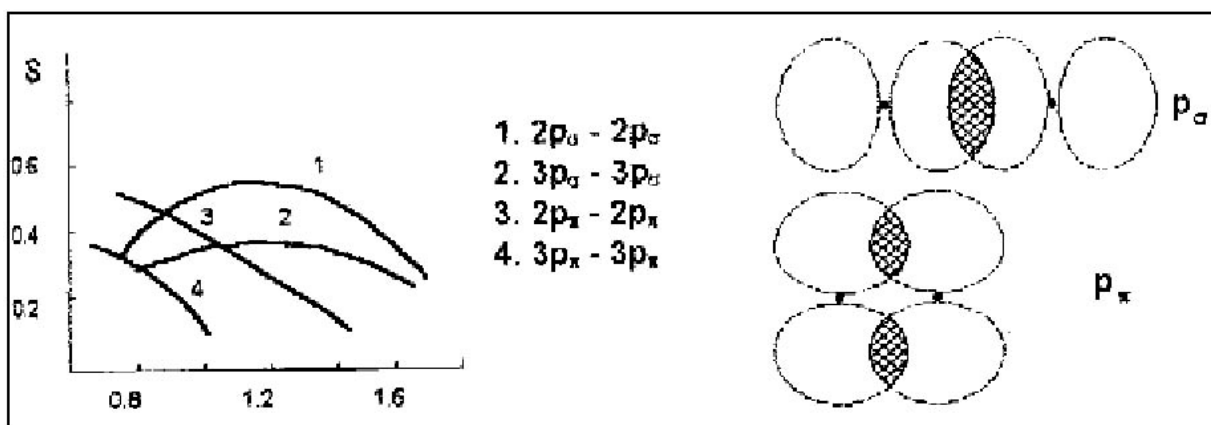


Рисунок 1.1 – Зависимость интегралов перекрывания S от расстояния между атомами r для элементов 2-го и 3-го периодов

Эти данные показывают, что чем больше атомный радиус атома, тем меньше вероятность перекрывания с образованием π -связи. Оценка энергий σ - и π -связей, пропорциональная интегралу перекрывания, также согласуется с данным утверждением.

Таблица 1.1 – Энергии σ - и π -связей $\varepsilon - \varepsilon$ ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) для различных элементов

ε	E_σ	E_π	ε	E_σ	E_π
C	347	263	Si	221	-
N	163	272	P	209	142
O	146	351	S	225	125

2.3 Влияние электроотрицательности

Электроотрицательность отражает тенденцию атомов к присоединению электрона и определяет полярность связи. В случае связей с атомами-органогенами различие в электроотрицательности не очень велико, и связи малополярны:

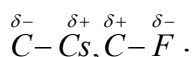
$$\text{H} - 2.2, \quad \text{C} - 2.5, \quad \text{N} - 3.1, \quad \text{O} - 3.5.$$

Для неорганогенов различие в значениях гораздо больше:

$$\text{Cs} - 0.9, \quad \text{Si} - 1.7, \quad \text{P} - 2.1, \quad \text{F} - 4.1.$$

Углерод занимает примерно среднее положение по электроотрицательности между самым электроотрицательным элементом – фтором (4.1) и самым электроположительным – цезием (0.9). Полусумма электроотрицательностей для этих элементов – 2.5, и поэтому атом C имеет наименьшую тенденцию отдавать или получать электроны, то есть образовывать положительные или отрицательные ионы. Например, связь $\text{C}-\text{Cl}$ поляризована только на 6%, тогда как $\text{Si}-\text{Cl}$ на 30-50%. Поэтому углерод наименее подвержен электрофильной или нуклеофильной атаке.

Полярность связи элемента с углеродом может быть различной:

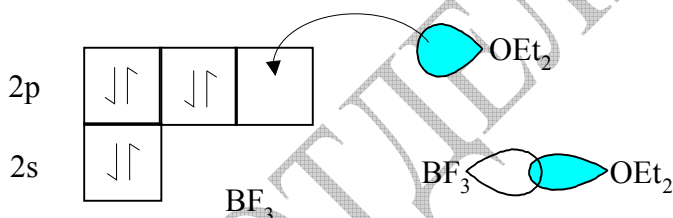


Иногда достаточно трудно предугадать полярность связи, так как электроотрицательность зависит от природы других заместителей у атома. Например, в связи $\text{Si}-\text{H}$ водород может иметь гидридный характер – в случае алкильных заместителей у кремния, но когда заместители у кремния – сильные электроноакцепторы (F, Cl), полярность связи может измениться на обратную.

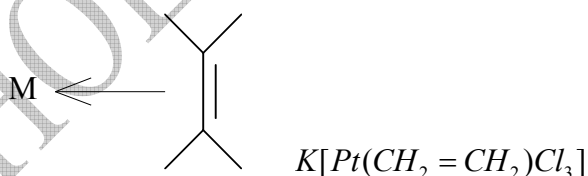
2.4 Влияние низколежащих вакантных орбиталей

У элементов-органогенов низколежащих вакантных орбиталей нет. Для подавляющего большинства ЭОС имеются низколежащие вакантные орбитали различных типов: p, d. За счет этих орбиталей могут реализовываться дополнительные взаимодействия следующих типов:

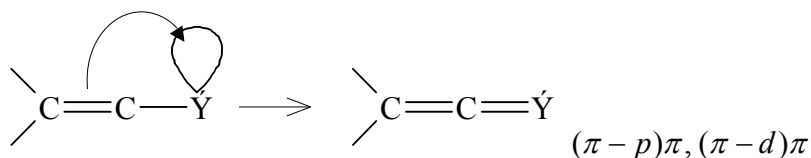
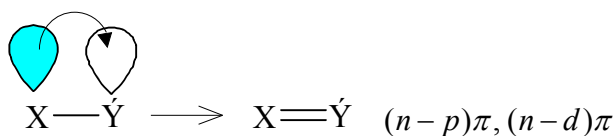
1. Дополнительные σ -связи с участием неподеленной электронной пары других атомов, которая акцептируется на эту орбиталь.



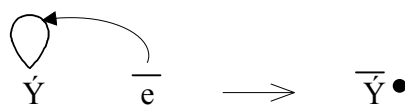
2. Связи с электронной плотностью π -характера (σ -связь за счет π -электронов). Такие связи наиболее легко реализуются для переходных металлов.



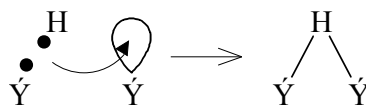
3. Внутримолекулярные связи за счет НЭП или π -электронов соседних атомов. Реализуются так называемые p- π и d- π сопряжение.



4. За счет вакантных орбиталей элемент может акцептировать электрон с образованием анион-радикала:



5. Наличие вакантных орбиталей приводит к образованию многочисленных мостиковых соединений с многоцентровыми связями, примеры которых будут подробно рассмотрены в следующих разделах.



Наличие вакантных орбиталей отражается на реакционной способности ЭОС, как правило, увеличивая ее, что обусловлено способностью ЭОС образовывать *интермедиаты* с пониженной энергией за счет дополнительных взаимодействий с участием вакантных орбиталей.

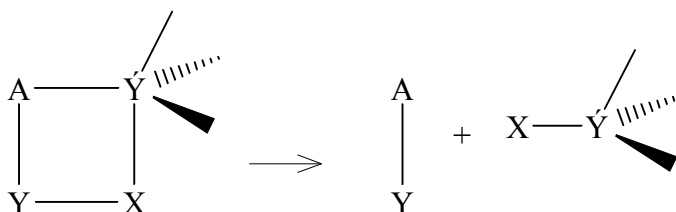
2.5 Основные особенности реакционной способности ЭОС

1. Для ЭОС характерным является то, что большинство этих соединений реагирует по нуклеофильным механизмам относительно реакционного центра – атома элемента. Большинство ЭОС поляризовано таким образом, что элемент в связи Э–С имеет положительный, а атом углерода – отрицательный заряд:



2. Важным фактором является участие вакантных орбиталей в образовании переходных состояний. В случае нуклеофильного замещения у атома углерода для образования переходного состояния углерод должен оказаться в "пятивалентном" энергетически невыгодном состоянии. В случае атома элемента с вакантными орбиталями происходит образование промежуточного соединения (не переходное, а реальное энергетическое состояние). Пентаковалентные соединения кремния (фосфора) легко превращаются в продукты реакции, так как барьер активации достаточно низок.

3. Для ЭОС нуклеофильное замещение может проходить по иному механизму, через образование четырехцентрового состояния при электрофильном содействии:



4. ЭОС в большей мере способны образовывать комплексы с растворителями за счет изменения валентности центрального атома. Это приводит к изменению геометрической структуры молекулы вещества. К

комплексообразованию способны, прежде всего, переходные металлы, но также и непереходные элементы за счет участия вакантных d-орбиталей. ЭОС наряду со стабильными комплексами образуют и нестабильные комплексы, которые образуются между реагирующим соединением и средой (растворителем). Поэтому растворители являются катализаторами во многих реакциях ЭОС. В частности, если растворитель обладает неподеленной электронной парой (НЭП), например, пиридин, то он может образовывать лабильный комплекс. Имеет место специфическая сольватация, т.е. такая сольватация, при которой происходит химическое взаимодействие между растворителем и растворенными веществами (рисунок 1.2).

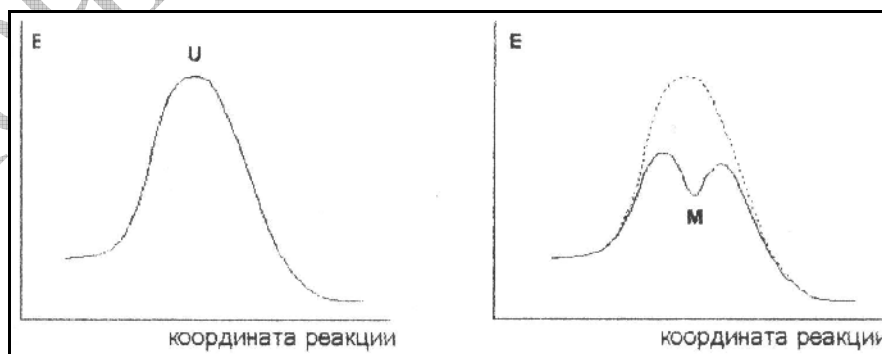
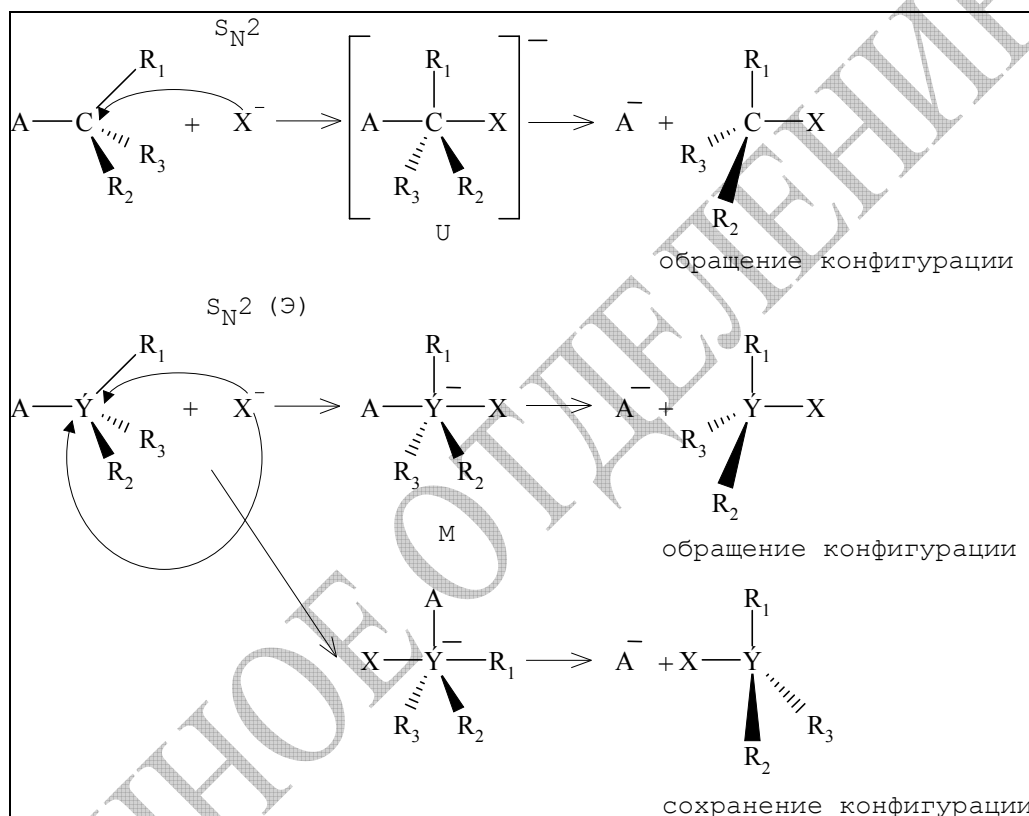
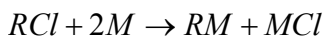


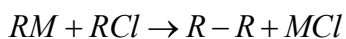
Рисунок 1.2 – Особенности нуклеофильного замещения у элементарных органических соединений

3 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

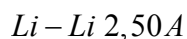
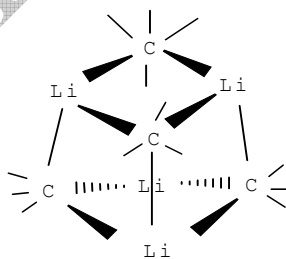
Металлорганические соединения элементов I – II групп хорошо известны из общего курса органической химии, как реактивы для синтеза разнообразных органических производных. Галоидные алкилы (арилы) реагируют со щелочными (щелочноземельными) металлами, в определенных растворителях, образуя алкильные (арильные) производные этих металлов.



Алкил- и арилнатрий (калий) – твердые ионно-построенные, бесцветные вещества, ни в чем не растворимые. Уже для натрия рассмотренная выше реакция осложняется реакцией Вюрца:



Напротив, алкиллитий растворимы в парафиновых углеводородах и ароматике, и, за счет лучшей растворимости, находят широкое применение в синтезах. Ковалентность связи в литийорганических производных обусловлена малым ионным радиусом, высокой поляризуемостью и низкой энергией $s \rightarrow p$ перехода для этого элемента по сравнению с другими щелочными металлами. В растворах эти соединения, как правило, ассоциированы (от 2 до 6), метиллитий – тетрамер, в котором связь осуществляется уже не парами электронов, а посредством многоцентровых орбиталей (двухэлектронные четырехцентровые связи). Углероды в $(MeLi)_4$ формально шестикоординационные:

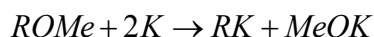


Бутиллитий в промышленных масштабах получают относительно простым способом, который заключается в добавлении в течение 4-8 ч. хлористого бутила к суспензии тонкоизмельченного металлического лития в инертном растворителе (гептан, циклогексан) при температуре $-15 \div -20^\circ \text{C}$, так как реакция протекает очень бурно. Выход составляет около 80 %. Концентрированные растворы $BuLi$, особенно при наличии в них эфира, весьма опасны в пожарном отношении. Попадание влаги приводит к самовоспламенению в результате быстрой экзотермической реакции (воспламеняется бутан или эфир):



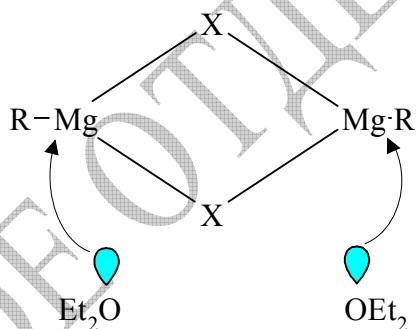
Иногда $BuLi$ получают в высококипящих парафинах, твердеющих при комнатной температуре. Литиум Корпорейшен, Англия, выпускает этот продукт в виде стержней 12x2.5 см с содержанием 20-30% $BuLi$. Стержни можно резать без потери активности до 2 ч. на воздухе, они не воспламеняются даже при погружении в воду и очень удобны для транспортировки.

Еще одним методом синтеза органических производных щелочных металлов является реакция расщепления простых эфиров (П.П. Шорыгин):

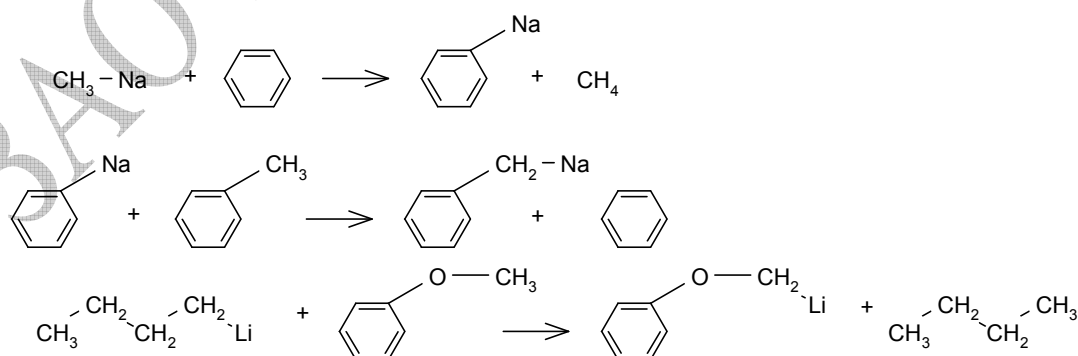


Эта реакция имеет большое значение для получения калийорганических соединений, приготовление которых трудно осуществить из-за преобладания побочной реакции Вюрца.

Для соединений магния известны два типа соединений: R_2Mg и $RMgX$ (гриньяровы реактивы). Они образуются в растворах эфиров, и, фактически комплексно-связанный, эфир входит в состав МОС, хотя строение реактива Гриньяра нельзя считать окончательно установленным.

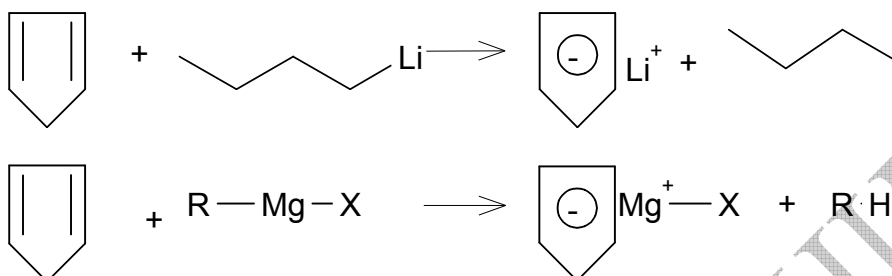
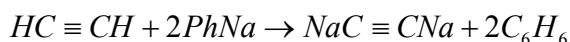
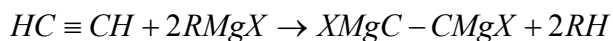


Органические соединения металлов I – II групп могут также быть получены путем замещения активного водорода на металл или MX (прямое металлирование):



Реакция протекает так, что металл вступает на место более протонируемого атома. Таким образом, используя реакцию переметаллирования, можно построить шкалу "кислотности" углеводородов,

которую нельзя измерить обычными физико-химическими методами. Для таких соединений, как ацетилен, цикlopentadiен и т.п. реакция протекает особенно легко:

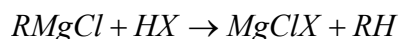


Все алкильные соединения щелочных и щелочноземельных металлов самовоспламеняются на воздухе, бурно реагируют с водой, спиртами, кислотами. Они разлагаются в присутствии влаги, углекислого газа. Поэтому все операции по приготовлению и переработке щелочных МОС необходимо проводить в атмосфере сухого азота или инертного газа в сухих растворителях. Несмотря на эти трудности, щелочные и щелочноземельные МОС являются ценными полупродуктами в органическом и элементоорганическом синтезе. Производство их измеряется сотнями тонн в год и продолжает неуклонно расти.

Разработано великое множество реакций органического синтеза с использованием реактивов Гриньяра. Метод возник в 1900 г. в результате модификации способа, найденного для цинкорганических соединений Бутлеровым А.М. и его учениками Зайцевым А.М. и Реформатским С.Н. (Казань). П. Барбье, а затем его ученик В. Гриньяр применили в качестве растворителя эфир, в котором проходило взаимодействие алкилгалогенида с магнием. В течение нескольких десятков лет Гриньяр и его ученики широко внедрили реактивы, носящие имя изобретателя в практику органического синтеза. За открытие и применение магниорганических соединений В.Гриньяр был удостоен Нобелевской премии за 1912 г.

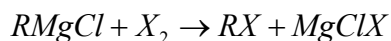
Некоторые, наиболее важные из этих реакций следует напомнить:

1. Реакция с активным водородом (вода, спирты, кислоты, аммиак и др.)

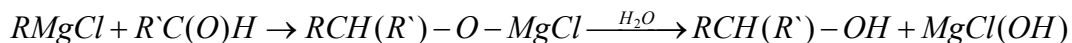


Реакция положена в основу определения активного водорода по количеству выделившегося метана (Чугаев, Церевитинов)

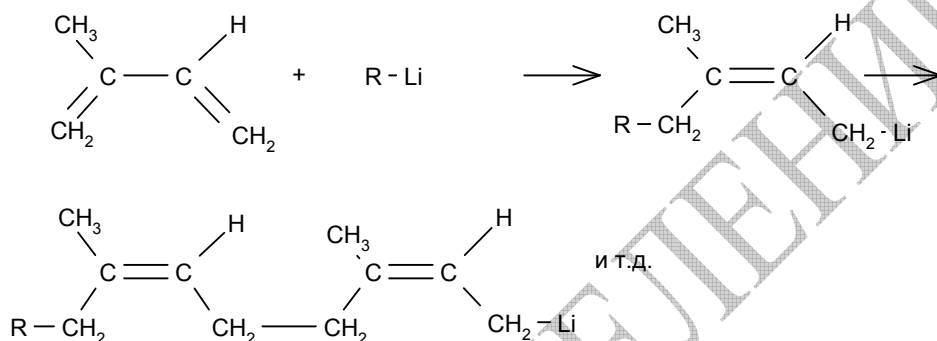
2. Галогены, кислород, сера разрывают связь C – Mg



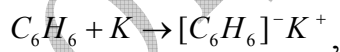
3. Оксосоединения присоединяют гриньяров реактив



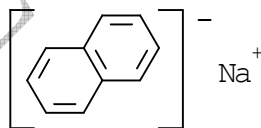
Алкильные соединения щелочных и щелочноземельных металлов присоединяются по непредельным связям, например, диенов, и образовавшиеся металлорганические продукты способны присоединяться к следующей молекуле диена, так что проходит полимеризация. В случае литийорганических соединений, в отличие от производных натрия, процесс идет стереоспецифично, с преимущественным образованием желаемого продукта цис-1,4-присоединения (до 95 %):



Сами щелочные металлы также могут присоединяться к углеводородам с сопряженными связями. Углеводород принимает электрон щелочного металла (на НСМО), и образуется ионная пара, например:



Нафталин дает продукт уже с натрием:



Простые олефины не присоединяют натрий. По сути дела, речь идет о передаче атомами натрия электронов атомам углерода, которые легче рассредоточивают захваченные электроны, например, по ароматическим ядрам или по сопряженной системе π -связей.

Чисто алифатические 1,3-диеновые системы, при действии щелочных металлов, полимеризуются. На этом основан первый промышленный способ получения СК, предложенный С.В. Лебедевым (натрий-бутадиеновый каучук).

4 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Среди элементоорганических производных элементов III группы наибольшее значение имеют бор- и алюминийорганические соединения. Свойства этих соединений в значительной степени связаны с дефицитом электронов у этих атомов – четыре внешние орбитали содержат только три электрона.

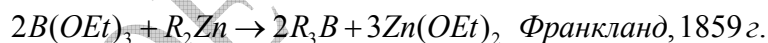
Образование димеров, тримеров и олигомеров (самоассоциация), координация с основаниями Льюиса, зависимость реакционной способности от природы растворителя – все эти явления имеют своей движущей силой стремление к насыщению электронного дефицита.

4.1 БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (БОС)

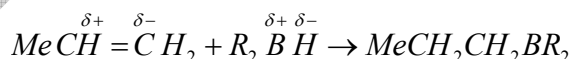
Интерес к БОС обусловлен образованием соединений с необычной структурой, в которых не соблюдаются классические правила валентности. С другой стороны, соединения бора лежат в основе получения ряда уникальных материалов: полимеров с необычными свойствами (термостойкость), эффективных ракетных топлив, катализаторов многих химических процессов.

Способы получения соединений со связями B–C.

Основной метод получения соединений со связью B–C состоит в реакции галогенидов или алкоксидов бора с металлоорганическими соединениями (обычно магний- и литийорганические соединения), например:



Другой способ состоит в присоединении гидридов бора к непредельным соединениям – гидроборирование.

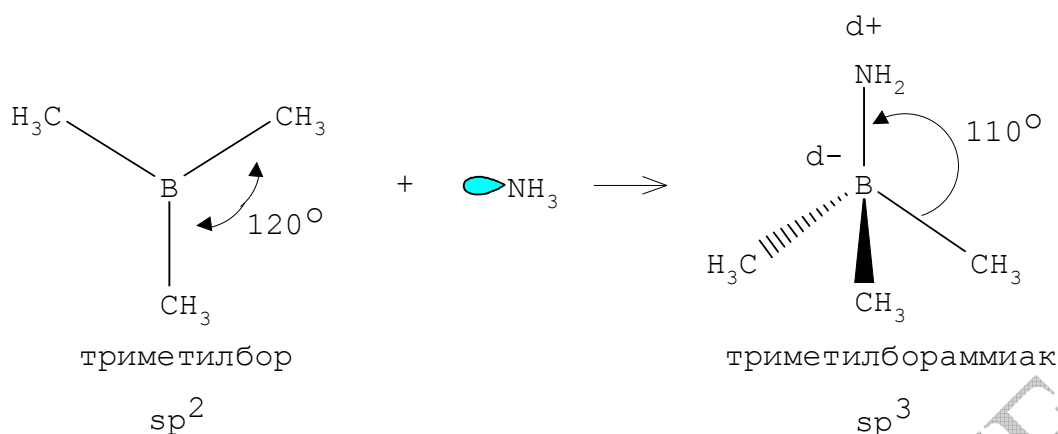


Присоединение протекает против правила Марковникова, в соответствии с распределением зарядов в олефине и гидриде бора.

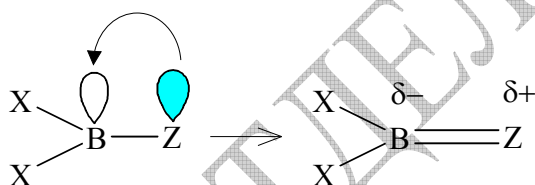
Строение и свойства молекул R_3B существенно зависят от радикалов, связанных с атомом бора.

Низшие члены ряда БОС воспламеняются на воздухе и сгорают с взрывом, высшие производные поглощают кислород с образованием продуктов окисления. БОС устойчивы по отношению к воде. (т. кип. Me_3B – $21.8^\circ C$, т. кип. Et_3B $95.0^\circ C$).

Триалкилбор имеет плоскую структуру с одинаковыми углами связей sp^2 -гибридизация.

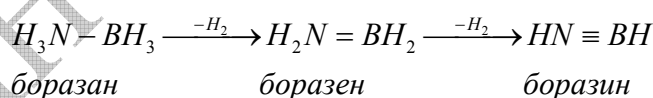


Атом бора легко реагирует с донорами электронов за счет вакантной орбитали, но не способен образовывать кратные связи $\text{B}=\text{B}$ и $\text{B}=\text{C}$. Напротив, у бора ярко выражена тенденция к образованию дополнительной связи с заместителями, обладающими электронами, которые передаются на вакантную p-орбиталь бора.

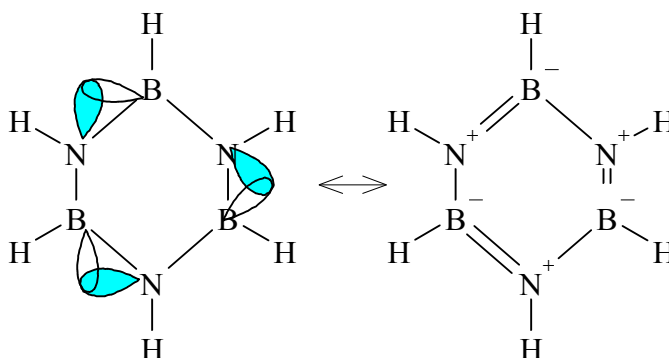


Соединения, где $\text{Z} = \text{O}, \text{NR}$, в отличие от триалкилбора, уже не способны присоединять аммиак, так как дефицит электронов атома бора "насыщается" за счет внутримолекулярных взаимодействий.

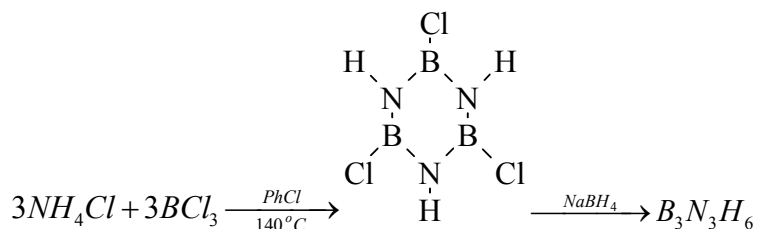
Наиболее характерным проявлением и доказательством внутримолекулярной передачи электронной плотности является образование боразола.



Последний в мономерном виде не существует, а дает циклический тример, напоминающий бензол – боразол.



Он получается путем следующих реакций:



Подтверждение ароматического характера:

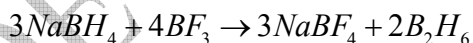
1. все углы связей 120° ,
2. длины связей $\text{B}-\text{N}$ одинаковы 1.44 \AA — и имеют среднее значение между одинарной $\text{B}-\text{N}$ связью (1.54 \AA) и двойной (1.36 \AA).

Боразол более активен, чем бензол и вступает в реакции присоединения с молекулами HX , где $X = -\text{Cl}, -\text{OH}, -\text{OR}$.

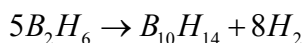
Атом бора способен образовывать не только σ - и π -связи, но является своеобразным элементом, способным давать многоцентровые связи. Именно на примере гидридов бора были выявлены и наиболее убедительно доказаны эти связи.

Молекула борана BH_3 в свободном виде не существует, однако существуют олигомерные гидриды бора: диборан B_2H_6 , тетраборан B_4H_{10} , декаборан $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

Диборан представляет собой газ, (т. кип. $-92,6^\circ\text{C}$), который самопроизвольно загорается на воздухе и мгновенно гидролизуется водой с образованием $\text{B}(\text{OH})_3$. Количественно получается по реакции:

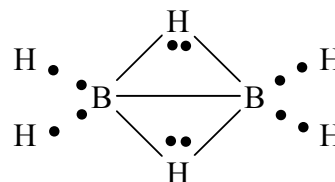
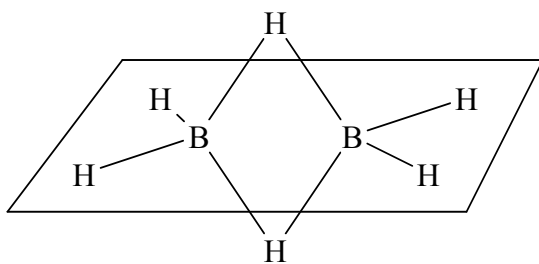


При нагревании до 100° образуется декаборан, устойчивый на воздухе и медленно гидролизующийся водой.



Для того чтобы связать все 8-атомов в диборане в одну молекулу, требуется, по крайней мере, семь "классических связей". Однако, бор имеет только 3 валентных электрона, водород — всего 1, то есть общее число валентных электронов — 12, что позволяет образовать лишь 6 связей, осуществляемых парами электронов. Ясно, что некоторые электроны должны "работать сверхурочно".

Структура диборана была предсказана в 1945 г. Лонге-Хиггинсом во время обучения в университете (Оксфорд), а тип связи в нем был предложен им несколькими годами позже. Одним из отправных положений для предсказания структуры явилась структурная и химическая неравноценность водородов и способность образования определенных типов боранов (легко получается тетраборан, а гексаборан — трудно).



$$B-H \ 1.192 \text{ \AA}$$

$$B-H \ 1.329 \text{ \AA}$$

$$B-B \ 1.77 \text{ \AA}$$

$$H-B-H \ 121^\circ$$

$$H-B-H \ 96.5^\circ$$

В молекуле диборана реализуется двухэлектронная трехцентровая связь. Две гибридные атомные орбитали атома бора используются для того, чтобы образовывать нормальные двухцентровые связи с концевыми атомами водорода, тогда как другие гибридные АО одновременно попарно перекрываются друг с другом и с 1s АО центральных (мостиковых) атомов водорода. Последнее перекрывание дает начало набору трехцентровых МО. Лишь одна из них является связывающей. Таким образом, в молекуле оказывается только шесть связывающих МО: четыре МО конечных атомов водорода и 2 связывающие трехцентровые МО.

Это как раз достаточно, чтобы разместить 12 валентных электронов. Поэтому диборан содержит связи нового типа – трехцентровые связи, в которых всего одна пара электронов связывает вместе три атома. Структура диборана несколько напоминает структуру этилена с атомами углерода, замещенными на атомы бора и растянутыми в разные стороны (рисунок 1.3).

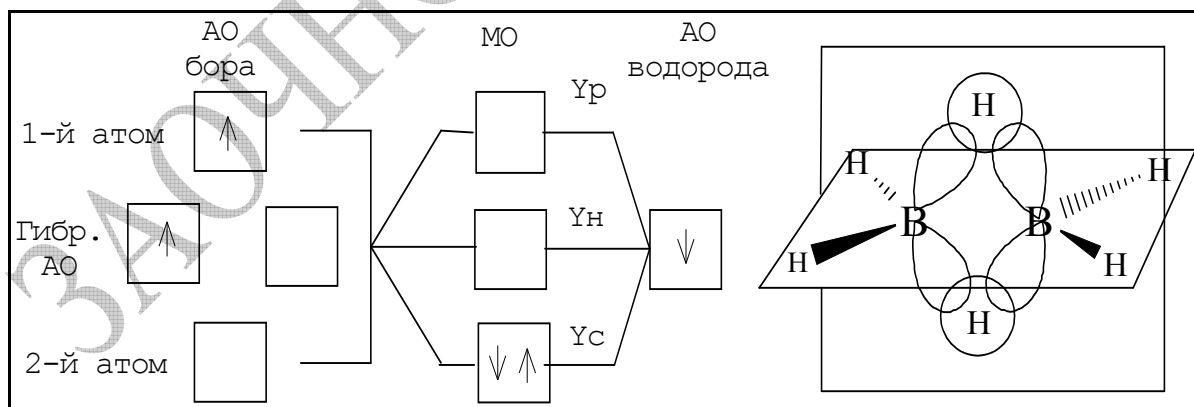
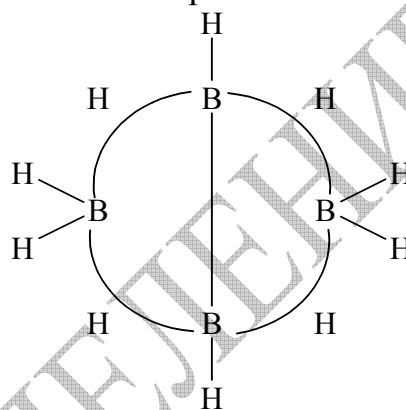
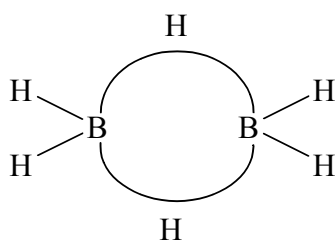


Рисунок 1.3 – Схема образования двухэлектронных трехцентровых связей.

Развитие этой гипотезы позволило быстро разобраться в химии гидридов бора и других "электронодефицитных" молекул типа Al_2H_6 и т.п. В качестве простейшего примера такого типа связей может служить ион H_3^+ .

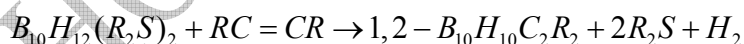
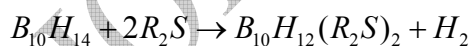
Для того, чтобы объяснить строение и тип связи в высших боранах, к двум типам связей $B-B$ и $B-H-B$ нужно добавить еще три других элемента

$B-B$, $B-B-B$, $\begin{smallmatrix} B \\ | \\ B-B \end{smallmatrix}$. На основе этих пяти элементов У.Н. Липскомб (США) сумел разработать полутопологическое описание строения и типа связей во всех боранах. Им были проведены решающие исследования в химии борорганических соединений и разработаны оригинальные низкотемпературные методы исследования структуры веществ, в том числе боранов. В 1976 году он стал лауреатом Нобелевской премии по химии.



Гетероциклические соединения, содержащие бор и углерод

В 1961 г. Липскомб предсказал возможность получения нового класса соединений – *карборанов*, путем замещения двух ионов бора на два углеродных атома в ионах $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$, а в 1962-63 гг. осуществил их синтез. Почти одновременно в 1963 г. карборан-10 (он же "барен") был получен Фейном и Захаркиным, исходя из декаборана и ацетилен.



Реакция протекает при $90^\circ C$, в ароматических углеводородах. По существу, это является реакцией "гидроборирования" ацетилен.

По геометрическому принципу эти соединения делятся на два больших класса:

1. Соединения, в которых остов из атомов В и С замкнут сам на себя и образует полиэдр. Это так называемые *клозо*-соединения (от греч. клетка).
2. Соединения остов которых не замкнут и представляет собой неполный полиэдр; это *нидо*-соединения (от греч. гнездо). Наиболее интересными оказались три стабильных изомера декакарборана – 1,2- (т.пл. $320^\circ C$) и 1,7-изомер, который получается при нагревании продукта-1,2 до $450^\circ C$.

Все соединения исключительно стойкие термически, а также к окислению и действию кислот. Расстояния $C-C$ больше, чем в предельных углеводородах. В общем, карбораны представляют собой

квазиароматические системы с низким энергетическим уровнем, обладающие электроноакцепторным характером, связанные воедино многоцентровыми электронными орбиталями (рисунок 2.1). Их структуру невозможно описать на основе классической бутлеровской теории строения.

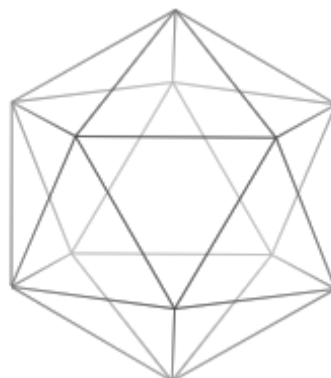
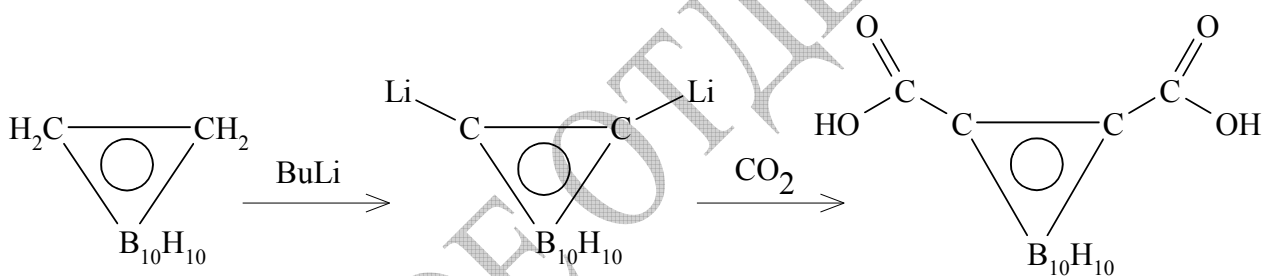


Рисунок 2.1 – Структура клозо-карборана.

Производные карборанов можно получить путем замещения атомов водорода, связанных с углеродом на литий с последующими превращениями литийорганического продукта, например:



Синтезировано огромное количество таких соединений. Одной из основных целей этих синтезов было включение термически устойчивых карборановых фрагментов в ВМС, например, в силиконы, для повышения термостойкости.

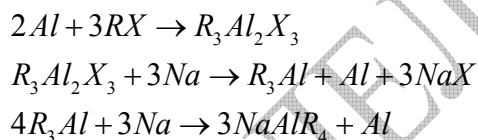
При нагревании 1,2 и 1,7-дикарба-клозо-додекаборанов с сильными основаниями (алкоголятами, NaH) происходит их частичное разрушение и образуются анионы изомерных нидо-карборанов $B_9C_2H_{12}^-$ или $B_9C_2H_{11}^{2-}$. Такое отщепление BH^{2+} можно рассматривать как следствие нуклеофильной атаки наиболее электрон-дефицитных атомов бора в карборане. Наиболее электрон-дефицитными оказываются атомы, соседние с углеродными атомами (для 1,2- карборана это положения 3 и 6). Для ионов предложено тривиальное название *дикарболлид-анионы* (от испанского *bolla* – горшок). Эти ионы являются сильными основаниями и легко присоединяют протон. В 1964 г. Хоуторн установил, что открытые пентагональные грани анионов с электронной и структурной точки зрения напоминают циклопентадиенил-анион, который способен образовывать прочные связи с переходными

металлами. Некоторые комплексы железа, кобальта, платины имеют сэндвичевое строение, в других металл расположен асимметрично.

4.2 Аллюминийорганические соединения

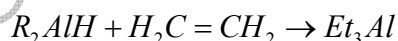
Первое АОС получено в 1859 г. в результате взаимодействия Al с EtI – этилаллюминийсесквиидид. В 1865 г. английские химики Бактон и Одлинг получили Me_3Al нагреванием порошка алюминия с диметилртутью. Однако в XIX и первой половине XX веков химия Аллюминийорганических соединений (АОС) развивалась медленно (напомним, что в позапрошлом столетии аллюминий считался драгоценным металлом).

Интерес к АОС значительно возрос после 1940 г., когда Гроссе и Мэвити опубликовали сообщение по препаративному получению аллюминийалкилов из алюминия и галогеналкила и переходу от одного типа АОС к другому.

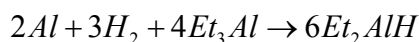


В 1941 г. была подтверждена димерная структура Me_3Al , и этот факт, как и строение гидридов бора, не укладывался в рамки существовавших теорий химической связи.

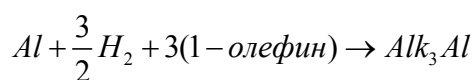
Начало бурного развития химии АОС связано с фундаментальными открытиями, опубликованными в 50-годы К.Циглером и сотрудниками. В-первых, Циглер показал, что гидриды алюминия при умеренной температуре ($80^\circ C$) присоединяются к олефинам:



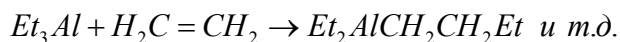
В начале эта реакция не обещала больших синтетических возможностей, поскольку гидриды сами были труднодоступными соединениями. Однако Циглер очень скоро нашел, что в присутствии R_3Al аллюминий реагирует с водородом с образованием алкилаллюминийгидрида:



Суммарный процесс для двух реакций составил основу так называемого "прямого синтеза":



В третьих, Циглер открыл способность аллюминийалкилов присоединяться к алкенам:



И, наконец, обнаруженная в 1953 г. способность галогенидов титана во много раз увеличивать полимеризационную способность алюминийалкилов привела к открытию стереорегулярной полимеризации олефинов и диенов. Авторы этих разработок – К.Циглер и Д.Натта стали лауреатами Нобелевской премии в 1963 г.

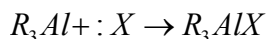
4.3 Практическое значение АОС

- Катализаторы полимеризации.
- Синтез мономеров (димеризация).
- Синтез высших олефинов.
- Синтез высших спиртов.
- Получение особо чистого алюминия для полупроводниковой техники (99.999)
- Получение высокотермостойких полимеров (полиорганосилоксаны)
- Синтез других ЭОС.
- Мощность производства в тыс.т/год (определяется в основном производством ПЭ,ПП, СКИ и т.п.) США 1985 г. 250. Япония 1980 г. 50, ФРГ 1980 г. –15.

Известно несколько типов АОС:

полные алюминийтриалкилы (арилы) R_3Al ; смешанные типы R_nAlX_{3-n} , где X – галоген или алкокси-группа; алюминийорганические гидриды R_nAlH_{3-n} ; комплексные обратные ониеые соединения $M[AlR_4]$, где M: Li, Na; алюмоксаны – Al-O-Al-.

Валентная оболочка алюминия, такая же как и у бора, но кроме того существуют достаточно низко расположенные 3d-уровни, откуда возникает высокая способность образовывать дополнительные ковалентные донорно-акцепторные связи с достройкой октета.



Это является также причиной того, что АОС существуют обычно в димерном или полимерном состоянии. Полиассоциация осуществляется за счет трехцентровых связей.

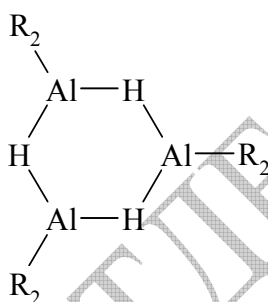
Низшие члены ряда АОС представляют собой в большинстве случаев жидкости с чрезвычайно высокой реакционной способностью. ТЭА самовоспламеняется при $-68^\circ C$, ТИБА – при $-40^\circ C$. Для самовоспламенения достаточно 5-6% кислорода от объема смеси. При обычной температуре или при контакте с кислородом воздуха горение сопровождается взрывом. АОС также со взрывом реагируют с водой, другими гидроксилсодержащими соединениями и даже галоидными алкилами.

Таблица 2.1 – Некоторые свойства низших алюминийорганических соединений

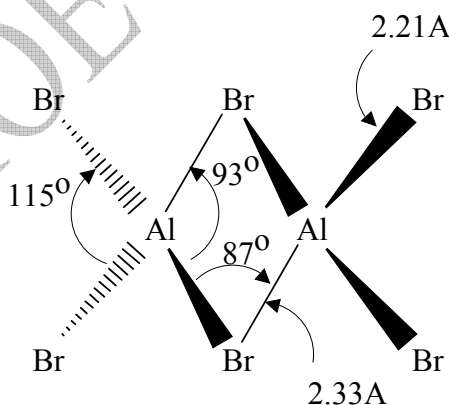
Вещество	$t_{пл.}^{\circ C}$	$t_{кип.}^{\circ C}$	степень ассоциации
Me_6Al_2	15	186	димер в растворах, равновесие в парах
Et_3Al	-52,5	75-80/2	димер до 100°C, димер при высоких концентрациях
$i-Bu_3Al$	3,8	46/0,05	мономер

Для образования ТИБА существуют достаточно большие пространственные трудности, поэтому он мономерен и легко теряет один олефин с образованием $i-Bu_2AlH$, который всегда присутствует в виде примеси (в промышленном ТИБА – до 10%).

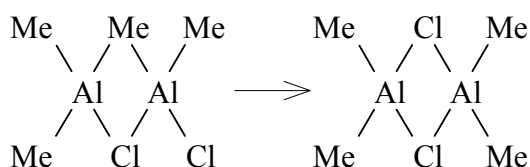
Гидриды также ассоциированы, но не так как гидриды бора.



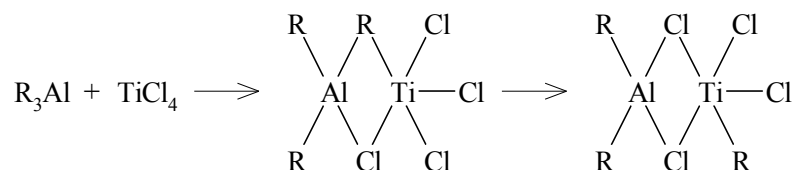
Ковалентные галогениды алюминия легко растворяются в неполярных растворителях (бензол). В растворах они димерны. Хлорид алюминия димерен также и в парах.



Мостиковые связи довольно лабильны, при наличии различных заместителей у алюминия равновесие сдвинуто в сторону мостиковых галогенидных производных, так как связи с мостиковыми галогенами более прочные, чем с алкилами. Из алкилов в мостике предпочтительно располагается метил.

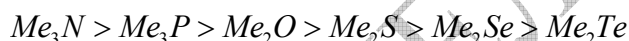


В результате взаимодействия с галогенидами переходных металлов по этому механизму происходит образование связи $M-R$, ответственной за катализ стереоспецифической полимеризации:

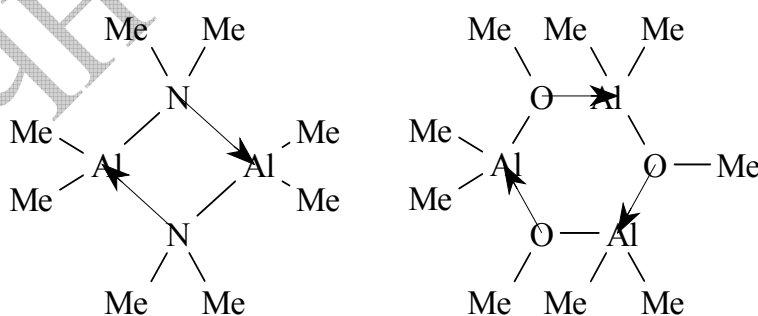
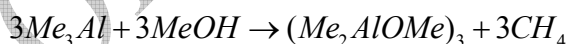


4.4 Основные химические реакции АОС

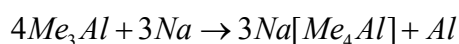
1. Алкилалюминии – сильные акцепторы, образующие комплексы, в которых металл четырехкоординационен. Редко встречаются пятикоординационные АОС, например, $Me_3Albipy$, $(Me_3N)_2AlH_3$. Шестикоординационные соединения алюминия образуются только с очень электроотрицательными лигандами (AlF_6^{2-}). Ряд донорной способности электронодоноров на основании изучения равновесия указывает на "жесткость" акцепторного центра:



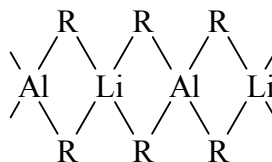
2. АОС не только более сильные акцепторы, чем их аналоги бора, но также более реакционны с протонными кислотами, по-видимому, из-за большей полярности связей. $Me_3N \rightarrow AlHMe_2$ (*т.пл.* $49^\circ C$) при нагревании до $110^\circ C$ отщепляет метан, но образуется не соединение с двойной связью, а димеры или тримеры $(Me_2NAlMe_2)_2$. Соединения, содержащие водород более кислый чем в амине отщепляют алкан так быстро, что промежуточный комплекс не образуется.



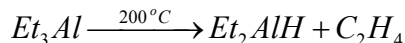
3. Анионные координационные комплексы образуются при реакции триалкилалюминиев со щелочными металлами:



Литийтетраметилалюминий имеет полимерную структуру и используется как алкилирующий агент:



4. Термическое разложение.



$i-Bu_3Al$ очень легко переходит в $i-Bu_2AlH$, а при $300^\circ C$ дает тонкую пленку чистого алюминия.

5. Реакция с олефинами является процессом обратным термическому разложению.

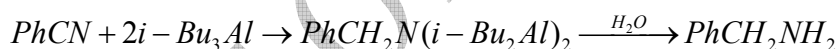


Внедрение может проходить не только в связь $Al-H$, но и связь $Al-C$:

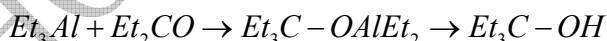
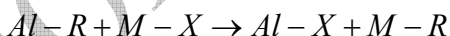


При 100 атм. $n = 200$. Добавки переходных металлов позволяют получать нужные олигомеры (Ni), или высокополимеры (Ti).

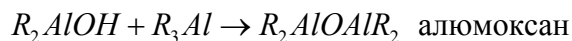
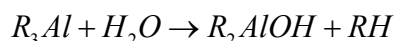
6. Восстанавливающий агент. Из галогенидов хрома, молибдена, вольфрама получают соответствующие металлы. Применяют для восстановления олефинов, нитрилов, карбонильных соединений:



7. Алкилирующий агент при получении многих органических и элементоорганических соединений:

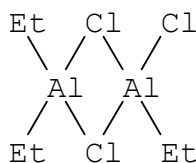


8. Частичный гидролиз в контролируемых условиях:



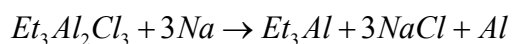
4.5 Промышленные способы получения. Синтез через сесквихлорид

Процесс осуществляется в две стадии:



сесквихлорид
алюминия

2. симметризация под действием металлического Na :



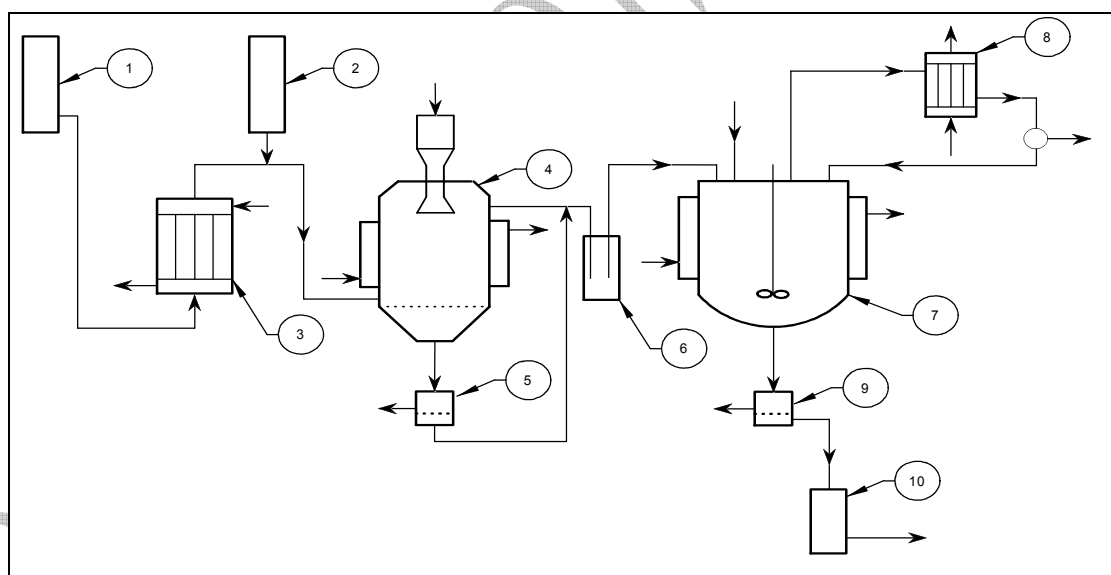
Общие требования: инертная атмосфера N_2 , отсутствие влаги и кислорода.

Первая стадия периодическая или непрерывная ($80^\circ C$, активация $EtBr$); вторая стадия – периодическая (при $120^\circ C$).

В колонну с рубашкой (реактор) непрерывно загружается алюминий в виде мелкой проволоки сверху. Колонна заполнена доверху сесквихлоридом. Температура $75 \div 80^\circ C$ и давление 3 атм. (чтобы не летел $EtCl$). Снизу в колонну подаются пары $EtCl$, к которым добавляется для активации 5% $EtBr$. Al реагирует, разрушается, а шлам выпускается и фильтруется.

Симметризация проводится периодически в аппарате с мешалкой. Сначала приготавливается суспензия натрия: аппарат заливают бензином с т. кип. $120^\circ C$, и натрий расплавляется при перемешивании. К полученной тонкой суспензии (эмульсии) подают расчетное количество сесквихлорида и ведут процесс в течение 4-х ч. Получают раствор Et_3Al в бензине (10%) и шлам, содержащий $AlCl_3$, $NaCl$ и т.д.

Недостатки метода: периодичность симметризации, большой расход алюминия (200% требуется по теории).

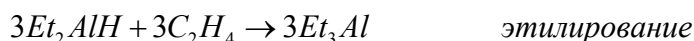
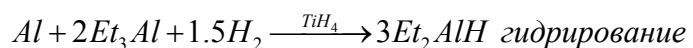


1, 2 – мерники, 3 – испаритель, 4 – реактор, 5, 9 – фильтры, 6 – приемник сесквихлорида, 7 – симметризатор, 8 – обратный конденсатор, 10 – сборник ТЭА

Рисунок 2.2 – Технологическая схема получения триэтилалюминия через сесквихлорид

4.6 Метод прямого синтеза

Реализован К.Циглером в 1952 г., в СССР – Захаркиным в 1967 г.



суммарно:

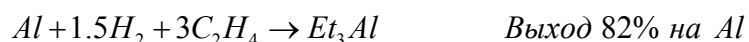
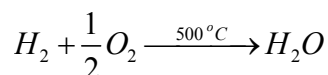


Схема реакции проста, но практическое осуществление связано со значительными трудностями.

1. Все операции в среде инертных углеводородов (гептан, бензин) и среде сухого азота. Требуется специальная очистка водорода от следов кислорода на медно-хромовых катализаторах с осушкой на цеолитах:



2. Особые требования предъявляются к алюминию: мелкодисперсность (10-15 мкм), активность в синтезе, сферическая форма частиц для обеспечения транспортировки суспензии по трубопроводам. Используют различные методы дробления алюминия в несколько стадий, в том числе на последней стадии – вибрационные мельницы.

3. Требуется оптимизация параметров по температуре и давлению по обеим стадиям. Активация процесса гидрирования катализатором TiH_4 (3%).

4. Применяется реактор специальной конструкции: герметичный, взрывобезопасный с бессальниковым приводом. Ротор отделен от статора надежным экраном, и мешалка непосредственно связана с ротором.

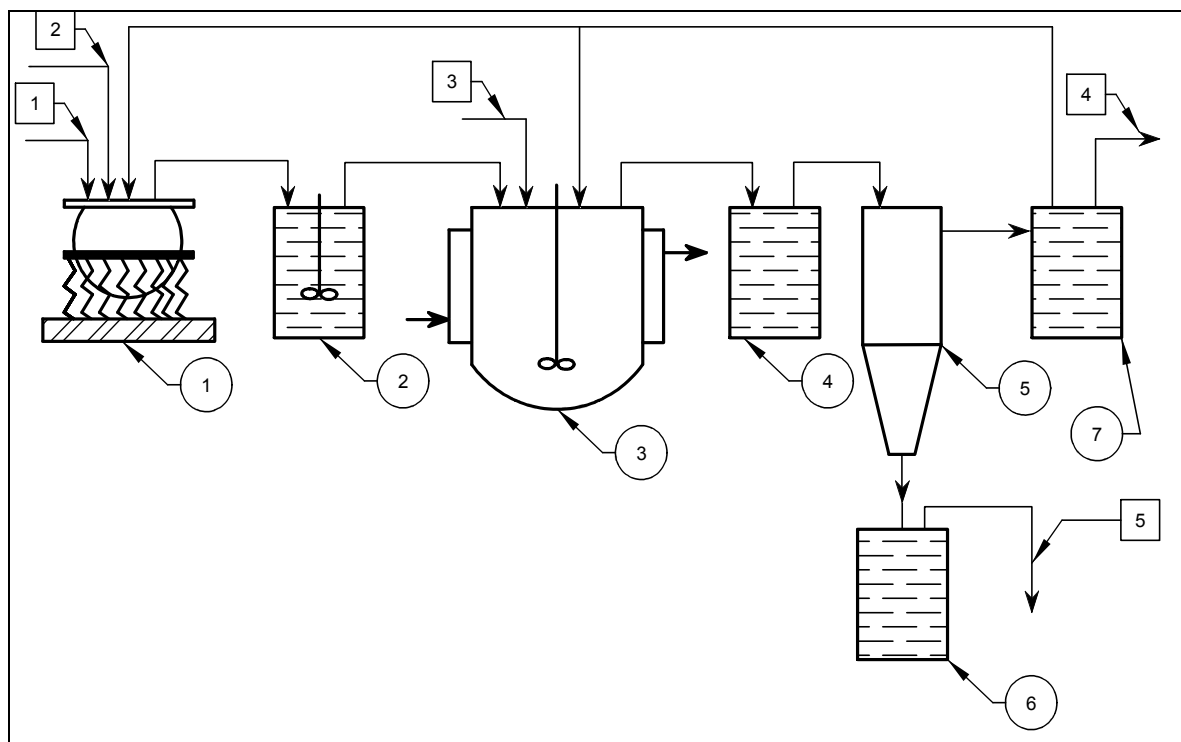
Существуют две схемы при использовании одного и того же оборудования: двухстадийная и одностадийная.

По первой схеме Al в бензине в соотношении 1:2 измельчают в вибромельнице 1, смешивают с ТЭА и подают в реактор 3 через сборник 2. Смесь подогревается до $110-115^\circ C$, добавляется TiH_4 и подается водород под давлением 1.5-2.5 МПа. Проводится интенсивное перемешивание до полного поглощения H_2 (12 ч). Затем реактор охлаждают до $60^\circ C$ и переходят на подачу этилена, реакция продолжается 4-5 ч при $75-80^\circ C$ и давлении 0.3-1.0 МПа. Затем, смесь проходя приемник 4, подается в центрифугу 5, шлам в виде непрореагировавшего алюминия (5% от пудры) отделяется, обрабатывается спиртом, а потом сжигается.

По одностадийной схеме содержимое реактора (соотношение Al/ТЭА) нагревают до $135^\circ C$, а затем подают в аппарат смесь этилена и водорода 1:1, при давлении 5 МПа. Реакция продолжается около 10 ч. Потом смесь охлаждают и обрабатывают так же, как и по первой схеме. Поскольку оптимизация параметров не соблюдается, то образуется довольно много примесей, особенно высших АОС. Если эти примеси не имеют большого значения при дальнейшем применении, например, в синтезе высших спиртов или олефинов, то эта схема проще и удобнее.

Преимущества прямого синтеза перед синтезом через сесквихлорид:

1. Расходуется весь алюминий.
2. Не требуется алкилгалогенидов, то есть сырье доступнее и дешевле.
3. Схема проста, что очень важно для такого опасного процесса. По аналогичной схеме получают триизобутилалюминий (ТИБА), но условия жестче – 150°C , 6 МПа, не требуется активации на первой стадии.



Оборудование: 1 – вибрационная мельница, 2, 7 – сборники, 3 – реактор, 4, 6 – приемники, 5 – центрифуга. Вещества: 1 – Al, 2 – гептан, 3 – этилен + водород 1:1, 4 – ТЭА, 5 – шлам

Рисунок 2.3 – Технологическая схема прямого синтеза триэтилалюминия

4.7 Синтезы на основе АОС. Синтез высших олефинов

Синтез высших олефинов осуществляется путем димеризации или содимеризации олефинов под влиянием АОС в присутствии катализаторов вытеснения $Ni(acac)_3$. Процесс идет при температуре 105°C и давлении 4 МПа. Реакция ведется в 25 % растворе ТЭА в ксилоле с добавкой около 1% катализатора. Этилен непрерывно подается в реактор и из реактора отводится раствор с газами в отгонную колонну. В колонне ТЭА отделяется от газообразных продуктов, которые идут на конденсацию. Образовавшийся димер – бутилены конденсируются, а этилен рециркулирует. Селективность достигает 90%, а конверсия до 60% за один проход.

Если взять в реакцию триизопропилалюминий (ТИПА) можно получить 2-метил-1-пентен и далее изопрен.

4.8 Синтез высших спиртов

Без ацетилацетоната никеля получают высшие алюминийалкилы типа $[CH_3(CH_2)_nCH_2]_3Al$, которые используют для получения высших олефинов и высших спиртов.

В 1918 г. француз Мишель Шеврель выделил белое вещество из головы кашалота, названное эталем. Потом установили состав этала $C_{16}H_{33}OH$. Этот высший спирт получил название цетилового (cetus – кит). Основное применение – получение моющих средств (например $R-O-SO_2ONa$), пластификаторов, смазочных масел и т.д. Мировой масштаб производства высших спиртов превышает 1 млн. т/год.

Синтетические высшие спирты получают различными методами, в том числе при окислении и гидролизе АОС, причем в отличие от синтеза через олефины всегда образуются только первичные спирты, и количество углеродных атомов в цепи можно варьировать в ходе синтеза АОС.

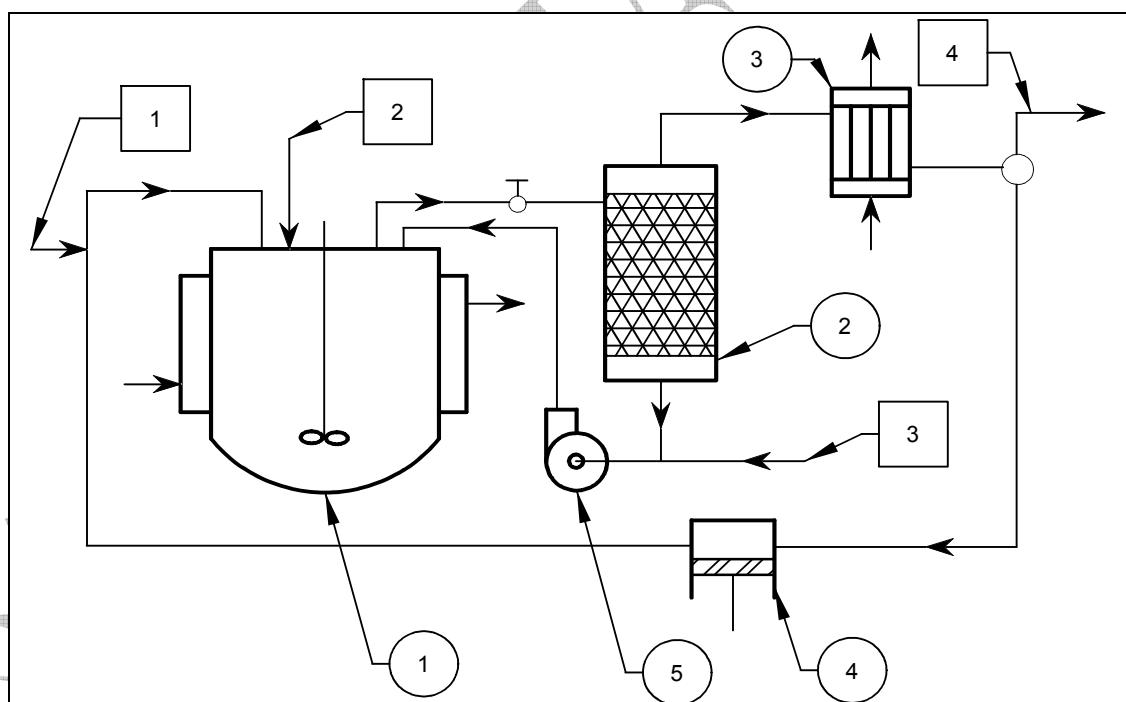
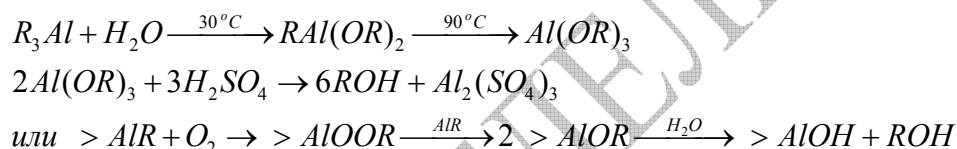


Рисунок 2.4 – Технологическая схема получения бутиленов из этилена в присутствии алюминийорганических соединений

5 ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕТВЕРТОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

5.1 КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (КОС)

Элемент кремний, атомный номер которого равен 14, а атомная масса – 28, относится к атомам, ядра которых содержат четное число протонов и нейтронов, и является, пожалуй, самым стабильным из ядер (за счет дефекта масс).

В земной коре кремний и кислород – самые распространенные элементы, составляющие в сумме 75% (О – 49.5; Si – 25.7; Al – 7.5; Fe – 4.7). Т.о., запасы кремния как сырья практически неисчерпаемы. Его соединения окружают нас повсюду. Известно 22 формы чистого SiO_2 (кристаллические и аморфные формы) и множество различных минеральных силикатов, например, LiSiO_4 – ортосиликат лития.

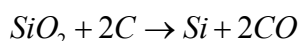
Несмотря на интенсивное использование силикатов при получении керамики еще около 5000 лет назад, Si как элемент не рассматривался до 1823 года, когда Я.Берцелиус восстановил калием фторосиликат калия и получил порошок коричневого цвета, который был загрязненным кремнием:



Только через 34 года А.Э. Сент-Клер Девиль расплавил порошок и получил серовато-стальные гранулы элементарного кремния.

Это довольно легкий элемент с плотностью $\rho = 2.33 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, с серо-голубым металлическим блеском, очень твердый (царапает стекло), но очень хрупкий (дробится молотком), не корродирует на воздухе, несмотря на высокую теплоту образования его оксида (859.97 кДж/моль).

В настоящее время сотни тысяч тонн элементарного кремния получают восстановлением оксида кремния углеродом в электродуговых печах при 3000°C :



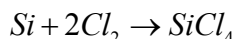
Процесс требует огромного количества электроэнергии, чистого кремнезема и высококачественного кокса. Чистота полученного таким образом кремния около 98%.

Кремний применяют

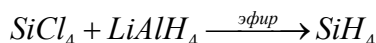
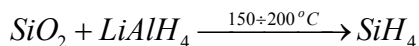
1. В сплавах на основе железа для получения кремнистой стали для электротехнической промышленности (трансформаторная сталь).
2. В алюминиевых и магниевых сплавах при создании конструкционных материалов (самолеты и т.п.).
3. Получение КОС.
4. Сверхчистый кремний – основной полупроводниковый материал для транзисторов, интегральных схем и т.п. (3×10^{-9} примесей). Наилучшее сырье – побочные продукты производства силиконов.

5.1.1 История развития химии КОС

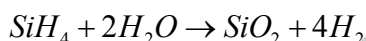
В 1824 году Берцелиус получил $SiCl_4$, действуя на аморфный кремний хлором:



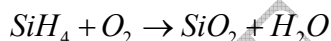
Через 30 лет его ученик Велер в поисках аналогии между органическими соединениями и соединениями кремния получил первый гидрид, аналог метана – силан SiH_4 .



Однако оказалось, что силан, хотя и близок по физическим свойствам метану (т. кип. $-112^\circ C$), но в отличие от последнего, реагирует с водой с выделением водорода:



Гидриды также загорались на воздухе:

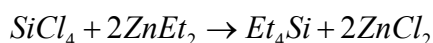


Эти факты разочаровали Велера, который надеялся обнаружить живые организмы, основанные на кремнии. Идеи о возможности кремниевой жизни еще долго занимали ученых и писателей фантастов. Интерес к химии кремния упал, когда выяснилось, что он не способен подобно углероду образовывать стабильные цепи молекул. Сейчас мы знаем, что это не так и полисиланы получены в последние годы. Они обладают очень интересными свойствами и находят широкое применение в различных областях техники, особенно в микроэлектронике.

Можно выделить три характерные особенности, которые отличают кремний от углерода:

1. Для кремния характерно высокое сродство к кислороду; его трудно отделить от кислорода.
2. Кремний химически активен при высокой температуре и медленно реагирует при комнатной температуре, т.е. реакции характеризуются высокими энергиями активации.
3. Ковалентные соединения кремния (гидриды, фториды, хлориды) нестабильны (в отличие от соединений углерода), легко окисляются на воздухе и разлагаются в воде.

В 1844 году Д.Эбельмен (Франция) получил соединение, содержащее в своем составе кремний и углерод – $(EtO)_4Si$ – тетраэтоксисилан, но это еще не было истинным КОС, т.к. содержало только связи $Si-O-C$. Только в 1865 году Фридель и Крафтс синтезировали несколько КОС, в том числе тетраэтилсилан, используя цинк и ртуть органические реагенты:



В настоящее время получено несколько десятков тысяч КОС и число их продолжает постоянно расти (справочник по КОС под редакцией Бажанта

и Хваловского насчитывает несколько томов). Мировое производство различных КОС – более 300 000 т/г.

Таблица 3.1 – Характеристики первых членов ряда триалкилсиланов.

Вещество	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$
SiMe_4	26,6	0,646
SiEt_4	154	0,766
SiBu_4	231	0,822
SiPh_4	530	1,078

Эти соединения устойчивы и инертны, если содержат все связи $\text{Si}-\text{C}$. Особенно следует отметить, что SiPh_4 выдерживает перегонку при 550°C , т.е. почти при температуре красного каления, что не наблюдается для обычных органических соединений.

Главное качество, определяющее интерес к КОС, это термическая стабильность связей

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и $\text{Si}-\text{C}$. Силоксановая связь разрушается только при действии фтора, сильных кислот и щелочей при нагревании (термическая стабильность $300 \div 500^\circ\text{C}$). Связь $\text{Si}-\text{C}$ несколько менее термостойка ($200 \div 400^\circ\text{C}$), окисление начинается обычно при температуре 200°C .

5.1.2 Номенклатура КОС

Таблица 3.2 – Названия некоторых КОС

SiH_4	моносилан
Me_4Si	тетраметилсилан
H_3SiSiH_3	дисилан
Me_2SiCl_2	диметилдихлорсилан
Et_3SiH	триэтилсилан
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$	гексаметилдисилоксан
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$	гексаметилдисилазан
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	дифенилсиландиол
$-\text{SiH}_3$	радикал силил
$\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	силатраны
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	октаметилциклотетрасилоксан (D_4)

Основы номенклатуры разработаны Альфредом Штоком (Германия), который изучал гидриды бора и кремния и ввел универсальную систему наименований соединений этих элементов.

5.1.3 Особенности строения

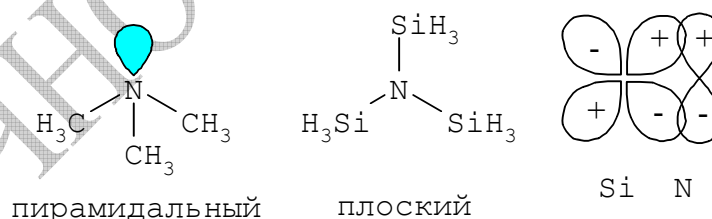
Таблица 3.3 – Некоторые свойства элементов IV группы

элемент	Конфигурация	т.пл., °C	ковалентный радиус, Å	энергия связи, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
C	$2s^2 2p^2$	3550	0,77	356
Si	$3s^2 3p^2$	1410	1,17	210-250
Ge	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	940	1,22	190-210
Sn	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	232	1,40	105-145
Pb	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	327	-	-

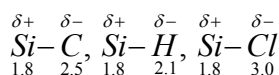
Кремний по числу валентных электронов является аналогом углерода, однако, у него больший размер атома, меньшая энергия ионизации, большее сродство к электрону и большая поляризуемость.

Для кремния характерны свойства, промежуточные между металлами и неметаллами. Нуклеофильное замещение осуществляется намного легче, чем у углерода. Двойные связи не характерны отчасти из-за несоразмерности атомов, образующих связь, а также в силу того, что р-орбитали слишком малы для эффективного перекрывания на соответствующих межатомных расстояниях. ($>Si=O$, $>Si=Si<$, $>Si=C<$ практически недоступны).

Кремний в отличие от углерода не образует устойчивые рп-рп связи, но в то же время может использовать для образования кратных связей вакантные d-орбитали. Применение концепции π -d сопряжения не является общепринятым, но помогает объяснить многие особенности строения связей $Si-O$ или $Si-N$. Например: триметиламин имеет пирамидальное строение, а трисилиламин – плоский:



Большой радиус и малая электроотрицательность кремния приводят к тому, что он несет в своих соединениях положительный заряд и склонен к реакциям нуклеофильного замещения:



Однако всегда нужно учитывать возможность π -d сопряжения. Например, дипольный момент $MeCl$ – 1.87, а H_3SiCl – 1.28 Д, хотя на основании разности электроотрицательности он должен быть больше. Причина состоит в сопряжении вакантных орбиталей кремния и неподеленных электронных пар хлора. Как результат такого сопряжения

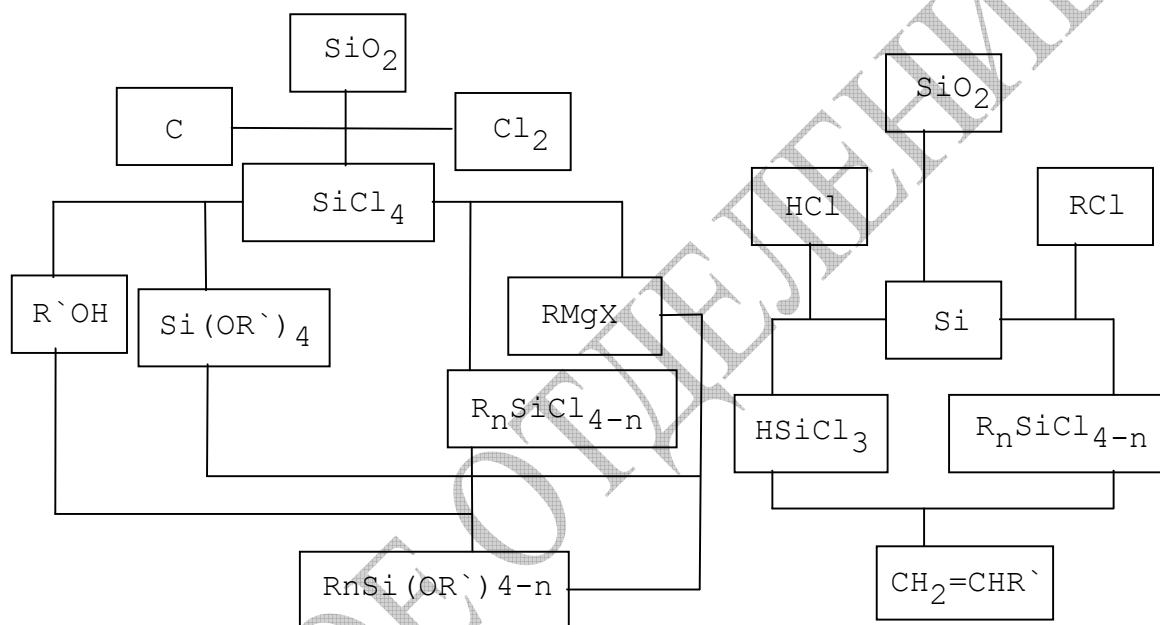
можно объяснить более высокую кислотность силанолов по сравнению со спиртами. Напротив, силиламины менее основны, чем простые амины.

Образование связей $Si-O$, $Si-Hal$, $Si-N$ и $Si-H$ является движущей силой многих реакций.

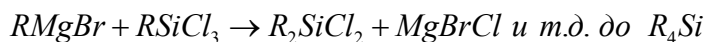
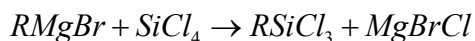
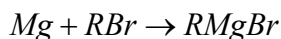
Кремний способен образовывать соединения с повышенным координационным числом: $R_4Si \square NR$, силатраны и т.п., SiF_6^{2-} .

5.1.4 Методы синтеза

Можно выделить две основные схемы: через четыреххлористый кремний и через элементарный кремний.



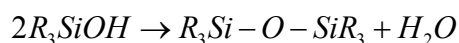
Разработка методов синтеза КОС явилась ответом на запрос науки и практики. Исторически первым методом был магнийорганический синтез. Более 30 лет посвятил исследованию по синтезу КОС этим методом английский ученый Киппинг (1910-1940 гг.), применивший для получения различных замещенных реактивы Гриньяра:



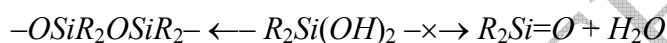
Метод неселективен, и обычно получаются все четыре продукта замещения. Реакция проводится в растворителях, обычно в эфире, что связано с повышенной взрыво- и пожароопасностью. Кроме того, алкилхлориды плохо реагируют с Mg, а использование бромидов приводит к обмену Cl на Br и еще более усложняет процесс. Наиболее интересный в плане последующих превращений Me_2SiCl_2 продукт получается еще сложнее: MeCl – газ и плохо реагирует с Mg; получаемые смеси очень трудно разделяются. Для преимущественного получения того или иного продукта нужно брать определенное соотношение реагентов (1.25, 2.5 и т.д.). Метод

сохраняет значение для получения силанов с различными заместителями. В настоящее время разработаны технологии исключая применение эфира; реакция проводится в тетраэтоксисилане и образующийся *in situ* реактив Гриньяра сразу же вступает в реакцию.

При гидролизе хлорсиланов Киппинг получил вещества, называемые силанолами, которые в большинстве случаев значительно более активны, чем соответствующие спирты и конденсируются друг с другом с образованием силоксановой связи $Si-O-Si$:

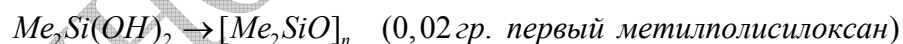
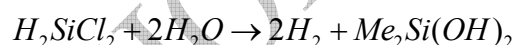
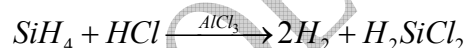
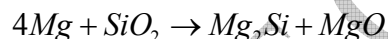


Дисиландиолы конденсируются так быстро, что выделить их можно только с группами (Ph, Bz).



Продукта, соответствующего кетону, не образуется и продукты всегда имеют полимерный характер. Несмотря на это, Киппинг, по аналогии с органическими соединениями, назвал их силиконами. Киппинг обратил внимание на полимерную природу полученных соединений, но он еще не предвидел возможности их практического применения.

Существенный вклад в химию КОС внесли работы немецкого ученого А.Штока, изучавшего гидриды различных элементов. Еще в 1919 г. он осуществил следующие превращения:



Интересно, что диссертация Д.И.Менделеева на звание приват-доцента называлась "О строении кремнеземистых соединений". Он первым из химиков показал, что кремний, в отличие от углерода, способен образовывать с кислородом продукты полимерной структуры, в которых чередуются связи $Si-O-Si$. Занятый работой над периодическим законом он оставил планы изучения этого класса веществ и эти работы были непоняты или неизвестны.

Первым химиком в бывшем СССР, начавшим в 1928 г. исследования кремнийорганических соединений, был ученик В.Н.Ипатьева, в последствии с 1938 г. профессор Ленинградского университета Долгов Борис Николаевич (1894 – 1959). В период 1930 – 1950 г.г. он подробно изучил реакции дегидроконденсации триалкилсиланов с amino-, окси- и оксосоединениями. В 1950 – 1958 г.г. разработал производства термовлагоэлектроизоляционных кремнийорганических композиционных материалов. Он – автор первой монографии "Химия кремнийорганических соединений" (1933 г.). Как и его

учитель, Б.Н.Долгов был разносторонним химиком-органиком и свои знания и опыт он изложил в первом учебнике "Катализ в органической химии" (1949 г.), переведенном на многие иностранные языки. Он создал первую школу химиков-кремнийоргаников (академики Г.А.Разуваев, М.Г.Воронков были его учениками).

О работах Киппинга и Штока вспомнили, когда возникла насущная потребность в эластичном связующем и составе для пропитки стекло волокна, выдерживающего также высокую температуру. Эта проблема эффективной электроизоляции стимулировала работу нескольких промышленных лабораторий (Дау Корнинг, Дженерал Электрик, Юнион Кар байт. Во Всесоюзном электротехническом институте – с 1930 г. по 1954 г. руководителем отдела электротехнической изоляции был К.А. Андрианов).

В области высокомолекулярных кремнийорганических соединений школу советских химиков создал Кузьма Андрианович Андрианов (1904 – 1978). Он впервые в 1937 г. осуществил поликонденсацию с получением полимера с главной неорганической цепью – полиорганосилоксан. Он также осуществил синтезы полиорганосилоксанов с цикло сетчатой (1958-62 гг.) и циклолестничной (1971 г.) структурами. Полученные им типы полимеров широко используются в производстве электроизоляционных, защитных и конструкционных материалов.

Первоначально все исследования были направлены на усовершенствование процесса Гриньяра-Киппинга. Трудности, с которыми столкнулись при этом ученые, хорошо описаны в книге Е.Рохова, который сам работал над этой проблемой в Дженерал Электрик.

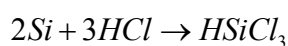
Магний получают в промышленности в больших масштабах для легированных сплавов, и основной кладовой является мировой океан, из которого получают $MgCl_2$. Четыреххлористый кремний получают путем хлорирования кремнезема в присутствии углерода.

Далее идут магнийорганические синтезы с несколькими этапами очистки и перегонки, и в целом процесс получения силиконов оказывается очень дорогим, опасным и нерациональным.

Этот способ был малопривлекателен для промышленного синтеза и подходит только для лабораторных исследований благодаря своей универсальности (синтез смешанных соединений).

Магнийорганический синтез оказался слишком дорогим для широкого применения в электрооборудовании (в США это осложнялось монополией Дау Корнинг на производство Mg), и только создание нового революционного способа, в котором не использовался Mg, возродило проекты получения метилполисилоксанов.

Изобретателем нового способа стал Е.Рохов (США, 1940-41 гг.). Идеи Штока о том, что водород можно рассматривать как первый член ряда алкильных групп побудили Рохова к созданию прямого метода. Сначала он получил трихлорсилан (ТХС) из хлористого водорода и кремния:



Затем при реакции со смесью HCl и MeCl получались ТХС и диметилдихлорсилан (ДДС). После гидролиза колба стала скользкой, и это свидетельствовало об образовании желанного силоксана. Реакция получения ДДС требовала катализатора, среди которых наиболее пригодными оказались Cu или Ag . Интересно, что несколькими месяцами позднее прямой синтез был независимо открыт Мюллером в Германии. В СССР этот метод реализован в 1946 г. (Б.Л.Клебанский). Работы, проводимые в разных странах во время II Мировой войны были засекречены, и только теперь мы знаем о том, как рождался этот главный метод получения кремнийорганических мономеров.

Прямой синтез является редким случаем каталитической реакции, в которой взаимодействуют газообразные вещества с твердым веществом в присутствии твердого катализатора. Основным целевым продуктом является ДДС – Me_2SiCl_2 , но в процессе образуется много побочных продуктов: Me_3SiCl , MeSiCl_3 , SiCl_4 , MeHSiCl_2 , HSiCl_3 . Кроме того, проходит пиролиз, диспропорционирование, полимеризация (H_2 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ и др.). Количество выделенных индивидуальных продуктов достигает 130.

5.1.5 Закономерности и механизм прямого синтеза

В целом можно сказать, что в настоящее время нет надежного механизма этой очень сложной для изучения реакции. Довольно оригинальные опыты были проделаны Роховым. При повышенной температуре подавали MeCl на кварцевую пластинку, покрытую на половину медью и кремнием. При подаче на Si улетучивалась только медь. При подаче на медь улетучивались и Cu и Si . После подачи на слой Cu образовывалось пятно. Это свидетельствовало о том, что MeCl сначала реагирует с медью и далее развитие процесса можно представить условно в виде следующих элементарных стадий:

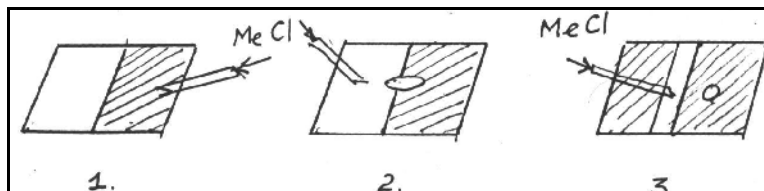
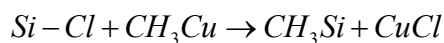
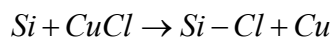
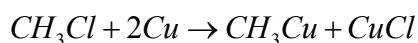


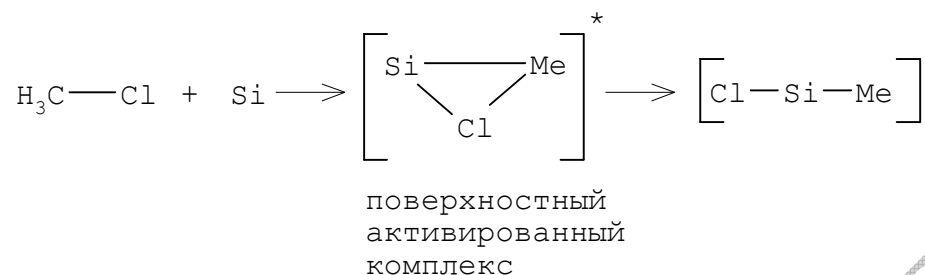
Рисунок 3.1 – Опыты Е. Рохова по изучению механизма прямого синтеза.

Голубцов установил, что реакция идет только на поверхности, а не в объеме и состоит из двух стадий.

1. Сорбция MeCl на поверхности:



2. Собственно реакция:



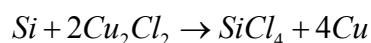
Медь не участвует в химической реакции, а только обуславливает расшатывание связей $\text{Si}-\text{Si}$ и улучшает условия сорбции.

Для промышленной реализации процесса прямого синтеза наиболее существенны не данные о механизме, а следующие факторы, влияние которых установлено эмпирически:

1. Природа и состав сплава (соотношение кремний/медь).
2. Температура.
3. Объемная скорость.
4. Давление.
5. Конструкция реактора.

В качестве характеристики процесса можно использовать производительность контактной массы, т.е. количество хлорсилана в кг на кг контактной массы (кг/кг). Смесь кремния и меди называется контактной массой и кроме основных компонентов она содержит ряд примесей случайного характера или специальных добавок. Медь является уникальным катализатором этой реакции и только в отдельных случаях более эффективно серебро. Для получения гомогенизированного состава применяют различные приемы:

1. Сплавление Cu и Si с последующим дроблением и размолотом.
2. Смешение порошков Cu и Si с последующем прессованием, таблетированием и спеканием при высокой температуре. Получаются интерметаллические соединения, в которых различные атомы находятся в одной кристаллической решетке.
3. Смешение кремния и Cu и Cu_2Cl_2 и восстановление при 300°C :



Контактную массу активируют, удаляя с поверхности адсорбированную воду, HCl , (до 1000°C) или обрабатывают парами хлорсиланов. Большое значение имеет соотношение Cu/Si . Обычный состав содержит 90% кремния и 10% меди. Избыток меди препятствует процессу, т.к. экранирует кремний. Иногда содержание меди доводят до 30-50% в случае синтеза других силанов.

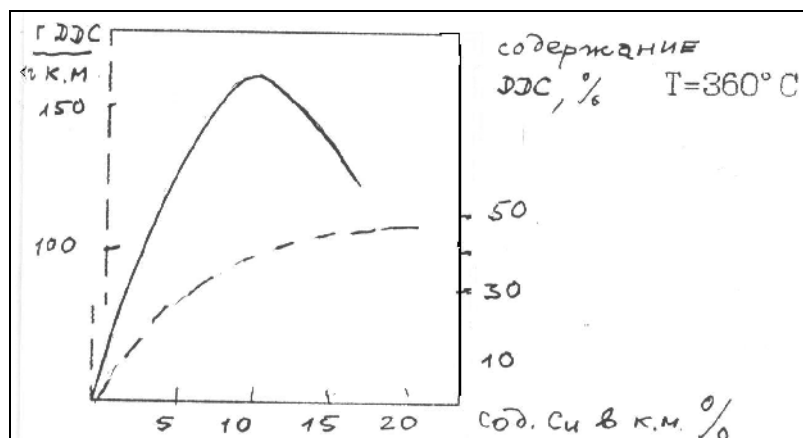


Рисунок 3.2 – Зависимость выхода ДДС от состава контактной массы

Кремний используют технический. Некоторые примеси оказываются полезными, например, $ZnCl_2$ увеличивает выход ДДС до 90%, соли кадмия $CdCl_2$ увеличивает производительность контактной массы в 2 раза. Полезно содержание сурьмы до 0.005%.

Некоторые соединения, в частности Al 0.5-2.0% снижают выход целевого продукта.

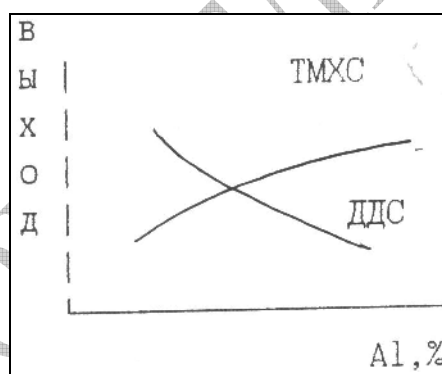
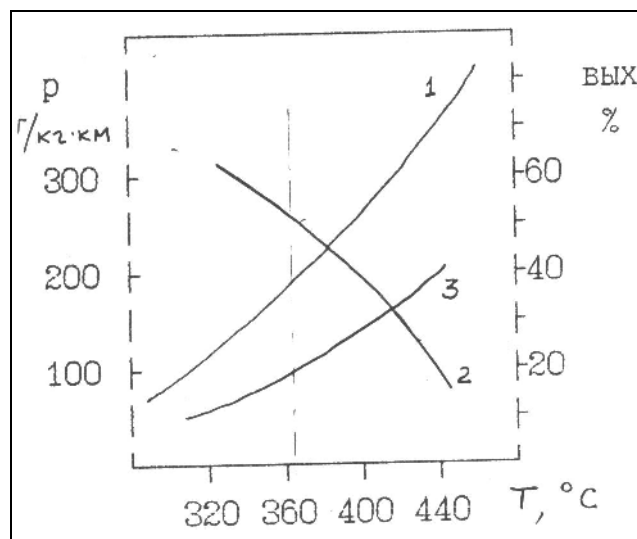


Рисунок 3.3 – Влияние примесей соединений алюминия на соотношение продуктов прямого синтеза

Добавки к хлористому метилу H_2 , HCl изменяет направление синтеза в сторону образования гидросиланов $MeSiHCl_2$, $HSiCl_3$. По мере работы производительность контактной массы падает, т.к. нарушается соотношение Cu/Si в результате расходования кремния. Для увеличения продолжительности работы производят добавку Si в ходе процесса.

5.1.6 Влияние температуры

Из анализа производительности и выхода целевого продукта установлено, что оптимальной температурой является 360°C. Правда, эта величина не является строго постоянной и зависит, в свою очередь, от конструкции реактора.



1- производительность, 2-выход ДДС, 3. выход SiCl₄

Рисунок 3.4 – Влияние температуры на параметры процесса прямого синтеза

Работа в области оптимальных температур требует хорошего обеспечения отвода тепла из зоны реакции, при этом возникают трудности, т.к. контактная масса, являясь твердым материалом и плохим проводником тепла, препятствует интенсивному теплоотводу.

5.1.7 Объемная скорость

Объемная скорость характеризует время контакта. Чем она больше, тем меньше конверсия, но тем больше селективность процесса. Процесс ведут при технологическом давлении, необходимом для преодоления гидравлического сопротивления в системе (обычно не более 3 атм.).

5.1.8 Конструкции реакторов

1. Вертикальный реактор с ленточной мешалкой полупериодического синтеза (рисунок 3.5). Загружают определенное количество к.м. и затем дополняют ее. Работает при низких температурах (ок.250°C) и производительность низка.

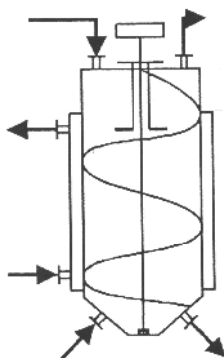


Рисунок 3.5 - Вертикальный реактор с ленточной мешалкой полупериодического синтеза

2. Реактор горизонтального типа, вращающийся (рисунок 3.6). К.м. тонким слоем перемещается вверх и теплообмен лучше, больше поверхность контакта, выше температура и производительность.

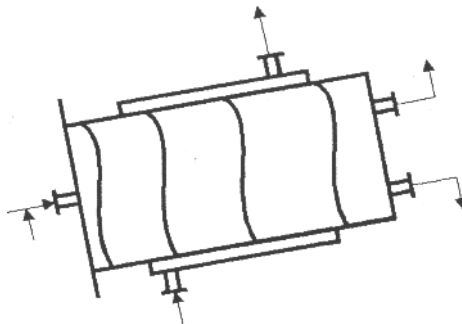


Рисунок 3.6 - Реактор горизонтального типа, вращающийся

3. Аппарат с кипящим слоем (рисунок 3.7). Наиболее прогрессивный. Имеются различные конструкции с дополнительным обогревом на некоторых полках. При высоких температурах к.м. может образовывать комки, и поэтому также имеются трудности в эксплуатации.

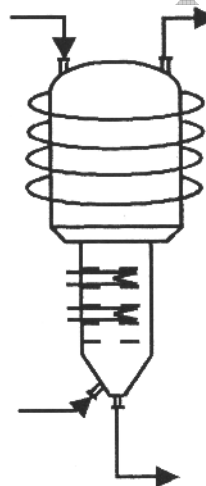


Рисунок 3.7 - Аппарат с кипящим слоем

5.1.9 Технология прямого синтеза

Кремнемедный сплав подвергают дроблению перед употреблением в прямом синтезе. Сначала куски 60-80 кг разбивают на куски до примерно 75 мм, а затем на щековой дробилке измельчают до 15-25 мм и ссыпают в башмак элеватора. Сплав подается в бункер, оттуда поступает в шаровые мельницы. Раздробленный сплав направляют в реактор синтеза из бункера 2.

Ситовый состав:

- I 5% 0.5-0.25 мм;
- II 80% 0.25-0.075 мм;
- III 15% до 0.075 мм.

Минимальная температура синтеза с $EtCl$ – 240-200°C, $MeCl$ – 260-280°C, $PhCl$ – 450-500°C.

В реактор 4 загружают контактную массу, подогревают до нужной температуры, и начинают подавать азот для осушки массы. Затем подают газообразный $MeCl$, который испаряется в аппарате 2, обогреваемом паром (1 МПа). Продукты реакции и непрореагировавший $MeCl$ поступают в циклон 5 для очистки от мелких частиц контактной массы и попадают последовательно в конденсаторы 6, в которые подают воду, рассол ($-15^{\circ}C$) и фреон ($-50^{\circ}C$) или аммиак. Конденсат собирают в сборнике 7, откуда его перекачивают в отделение ректификации. При необходимости увеличить выход $MeSiCl_2$ дают HCl . Несконденсировавшиеся газы (азот, H_2) проходят через водяной адсорбер (для извлечения $MeCl$), хлоркальциевую колонну и через огнепреградитель уходят в атмосферу.

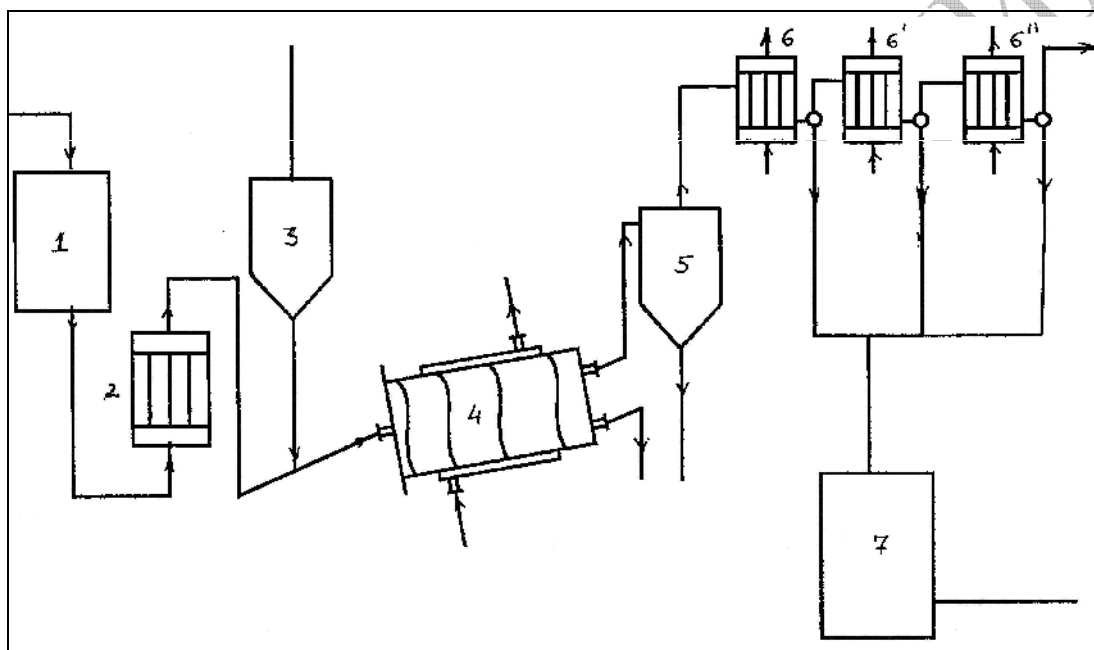


Рисунок 3.8 – Схема процесса прямого синтеза КОС

5.1.10 Ректификация хлорсиланов

Разделение продуктов прямого синтеза представляет очень сложную задачу, учитывая, что к чистоте целевого продукта предъявляются очень высокие требования; он не должен содержать моно- и трифункциональные компоненты.

Для очистки применяется многокомпонентная ректификация. Первоначально осуществляют отгонку $MeCl$ при избыточном давлении 0.5-0.55 МПа. В кубе колонны температура $150^{\circ}C$, на питающей тарелке: $50 \div 60^{\circ}C$. Отогнанный $MeCl$ охлаждают фреоном ($-50^{\circ}C$) и возвращают в синтез.

Далее могут быть реализованы различные схемы многоступенчатой ректификации. Например, на первой ступени отделение от дисилановой фракции, в отгоне содержатся остатки $MeCl$, ди- и трихлорсилана, МДС и азеотроп $SiCl_4 / Me_3SiCl$. Эта смесь поступает на II ступень ректификации. Отгон колонны поступает на III ступень ректификации где выделяется ДДС в

виде кубовой жидкости и $MeSiCl_3$. Близость температур очень затрудняет разделение реакционных смесей.

Таблица 3.4 – Средний состав смеси (после отгонки $MeCl$), % и т. кип. °C:

компоненты	%	т. кип., °C
$MeCl$	1,0-3,0	-24
$HSiCl_3$	-	32
$MeHSiCl_2$	-	40
Me_3SiCl	-	58
$MeSiCl_3$	-	66
$SiCl_4$	-	58
Me_2SiCl_2	-	70
кубовые остатки (дисилановая фракция)	5,0-10,0	-

Для тонкой разгонки на третьей ступени требуется колонна 60-80 теоретических тарелок. Me_3SiCl и $SiCl_4$ разделяют путем азеотропной ректификации с ацетонитрилом.

Жесткие требования к качеству ДДС требуют дальнейшей его очистки. Для этого применяют специальные методы разделения.

1. На основе комплексообразования с органическими основаниями (аминами, амидами). Трихлорметилсилан образует твердые, нерастворимые в хлорсиланах комплексы состава $RSiCl_3 \cdot x HCONMe_2$, $x = 2, 3, 4$. Однако фильтрация этих соединений очень сложна.

2. Азеотропная ректификация в присутствии ацетонитрила $Me-C \equiv N$. Применяется в случае малых количеств целевого компонента.

3. Экстрактивная ректификация. Основной метод очистки. Изменение отношения относительных летучестей достигается за счет применения моно-дихлорэтиловых эфиров.

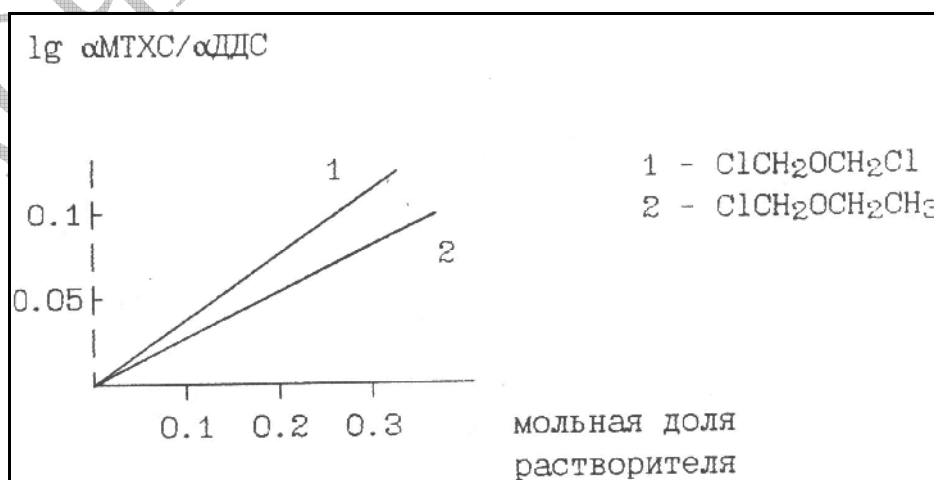
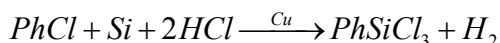


Рисунок 3.9 – Влияние растворителей на относительную летучесть метилтрихлор- и диметилдихлорсиланов.

5.1.11 Прямой синтез фенилтрихлорсилана

Метод прямого синтеза используется для получения другого важного мономера фенилтрихлорсилана из хлорбензола и HCl :



Побочные продукты: $SiCl_4$ (15%), C_6H_6 (10%), Ph_2SiCl_2 (1–2%), $HSiCl_3$, $Ph-Ph$

Температура гораздо выше, чем в предыдущем синтезе. Реакция начинается при $400^\circ C$, а оптимальная температура – $620 \pm 20^\circ C$. Поэтому используются аппараты с кипящим слоем.

Большое значение имеет соотношение $HCl/PhCl$

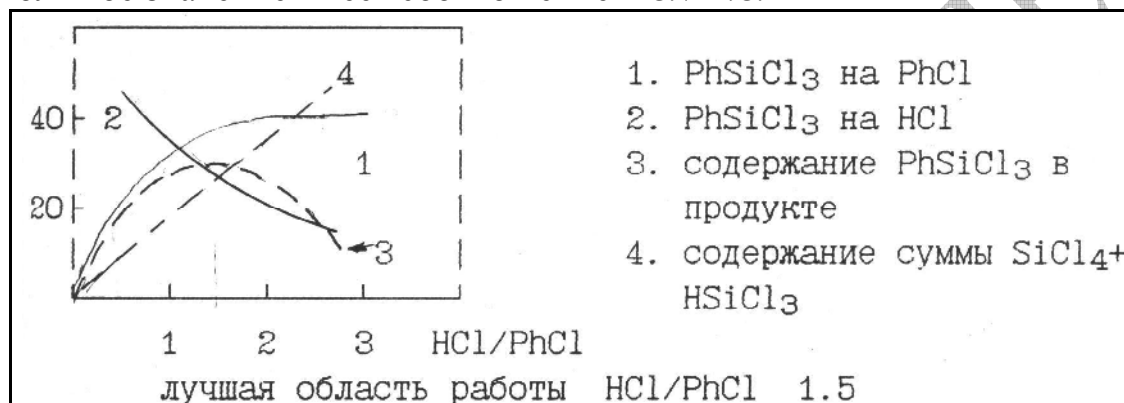


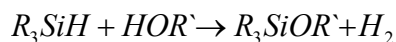
Рисунок 3.10 – Влияние соотношения реагентов на параметры процесса.

Дифенилдихлорсилан получить прямым синтезом не удастся.

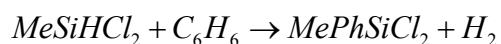
5.1.12 Синтезы КОС на основе реакций гидросиланов

Исходными продуктами для этих процессов являются побочные продукты прямого синтеза: $HSiCl_3$, $MeSiHCl_2$, Me_2SiHCl . Кроме того, трихлорсилан получают специально по реакции кремния с HCl . Можно выделить три метода, основанные на реакциях гидросиланов: дегидроконденсация, конденсация с галогенпроизводными и гидросилилирование.

Дегидроконденсация заключается в реакции активированной связи $Si-H$ с различными реагентами, содержащими подвижный атом водорода. Эта реакция очень легко протекает со спиртами, кислотами, аминами в присутствии катализаторов типа кислот и оснований Льюиса и используется в тонком органическом синтезе для временной селективной защиты функциональных групп:



В промышленном синтезе реакция имеет практическое значение для получения различных хлорсиланов (фенилтрихлорсилана, хлорсиланов со смешанными радикалами) путем дегидроконденсации с ароматическими соединениями. Условия довольно жесткие: температура, давление, катализаторы (кислоты Льюиса: BCl_3 , BF_3 , $AlCl_3$).



Побочный процесс – диспропорционирование – конкурирует с основным направлением реакции, поэтому необходим тщательный подбор катализатора, селективно катализирующего только преимущественно первую реакцию. Большую роль также играет температура. С ростом температуры падает селективность, и каждый катализатор имеет свой температурный оптимум. Катализатор выступает как кислота Льюиса и наиболее низкий по температуре оптимум дает BCl_3 (1-1.5%).

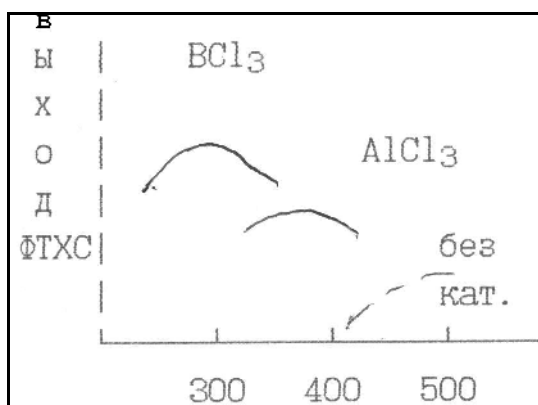
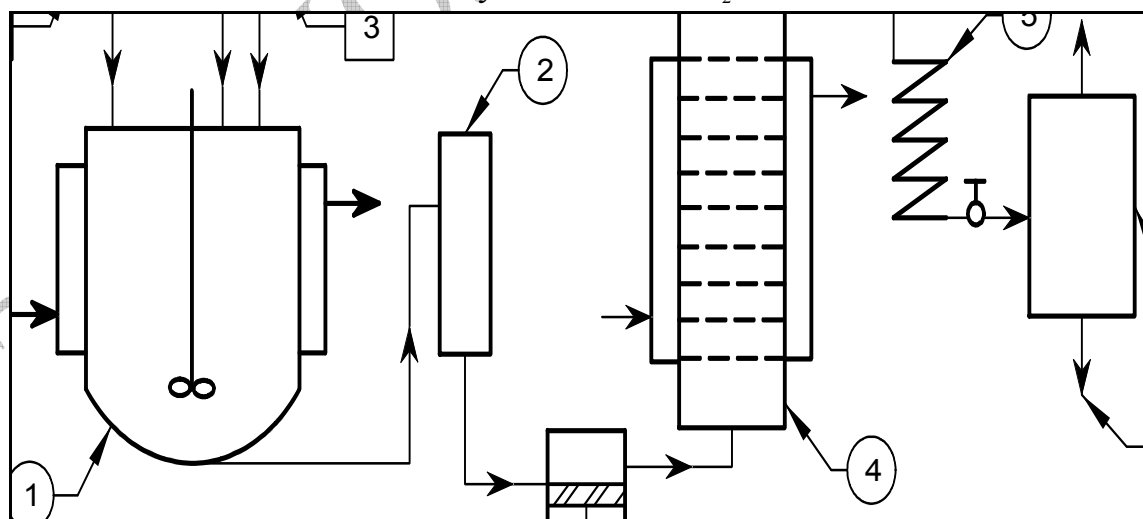


Рисунок 3.11 – Влияние катализатора на температурный оптимум процесса получения фенилтрихлорсилана

Оптимальная температура – $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление – 10 Мпа. Выход – до 70% на бензол, селективность – 80%, $\text{PhSiCl}_3 / \text{HSiCl}_3 = 4$.

5.1.13 Технологическая схема получения ФТХС

По аналогичной схеме получают MePhSiCl_2 .

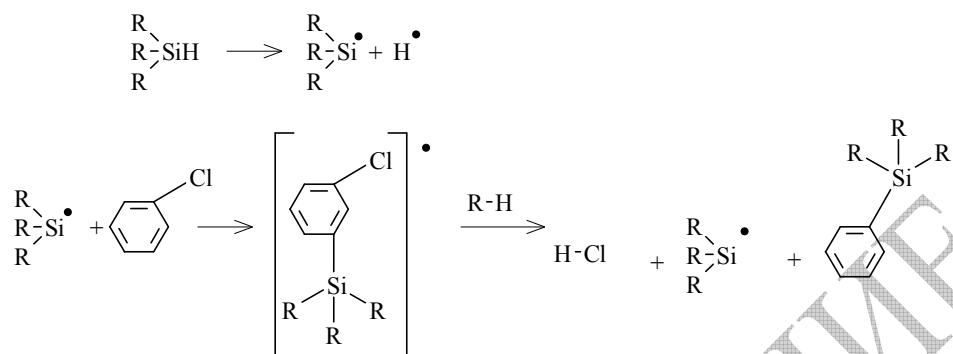


Оборудование: 1 – смеситель, 2 – расходный мерник, 3 – насос высокого давления, 4 – реактор, 5 – холодильник, 6 – сборник-сепаратор.

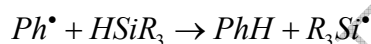
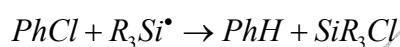
Вещества: 1 – трихлорсилан, 2 – трихлорборан, 3 – бензол, 4 – фенилтрихлорсилан на ректификацию, 5 – холодная вода

Рисунок 3.12 – Технологическая схема получения фенилтрихлорсилана из трихлорсилана и бензола.

Конденсация кремнийгидридов с галогенпроизводными проводится без катализатора при высоких температурах (600-700°C). Механизм радикальный:



Побочные реакции:

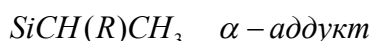


При реакции трихлорсилана с хлорбензолом выход основного продукта при оптимальной температуре (680°C) достигает более 50%. Время контакта 16 сек., при соотношении $\text{PhCl} : \text{HSiCl}_3$ как 2:1.

Этот метод используется для получения винилтрихлорсилана (время контакта 30 сек., выход 60-65%), метилвинилдихлорсилана (выход 30-35 %).

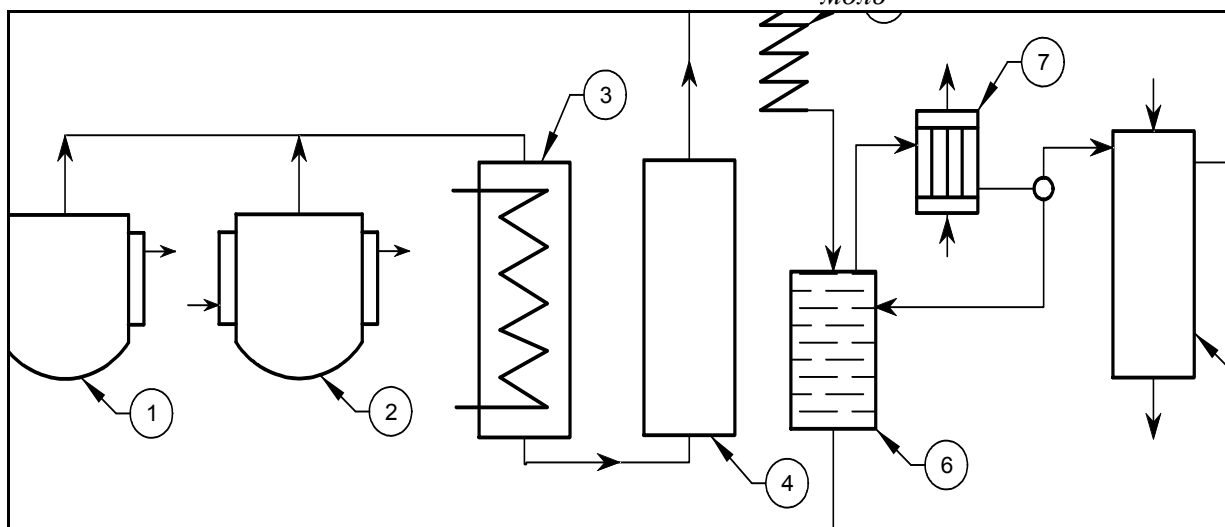
Гидросилан и олефин смешиваются и нагреваются в автоклаве 3 и дозируются с определенной скоростью в реактор 4. Продукты реакции после охлаждения в аппарате 5 собираются в емкость 6 перед ректификацией, в аппарате 7 проводится аммиачная конденсация, в отмывной колонне 8 идет отмывка от соляной кислоты.

Реакция присоединения кремнийгидридов к непредельным соединениям, называемая **гидросилилированием** является одним из наиболее универсальных способов синтеза ряда важных кремнийорганических мономеров и полимеров. Особенно ценным этот метод оказался для присоединения к кремнию группировок с реакционноспособными функциональными группами, которые часто не удается ввести другими металлорганическими синтезами. Реакция может проводиться не только с соединениями, содержащими двойные связи $\text{C}=\text{C}$, но также с ацетиленами, карбонильными соединениями и др.



Реакция требует применения катализаторов или инициаторов. Ассортимент используемых для этой цели соединений очень велик. Первоначально использовалось радикальное иницирование (фотоиницирование, органические перекиси), однако, после открытия Спайером высокой каталитической активности платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 , подавляющее число препаративных и промышленных

синтезов выполняется с применением катализаторов на основе комплексов переходных металлов: Pt, Rh, Pd, Ni и др. Концентрация катализатора Спайера, представляющего собой раствор H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте или тетрагидрофуране составляет обычно $10^{-5} \div 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{моль}}$ гидросилана.



1, 2 – мерники, 3 – подогреватель, 4 – реактор, 5, 7 – конденсаторы, 6 – отмывная колонна, 8 – емкость

Рисунок 3.13 – Технологическая схема получения винилтрихлорсилана из трихлорсилана и винилхлорида по радикальному механизму

Реакция часто протекает экзотермично после индукционного периода или начального нагревания, но не исключено и длительное нагревание для полного завершения процесса для различных реагирующих пар. Присоединение кремния идет преимущественно к концевому атому углерода кратной связи, то есть против правила Марковникова (по правилу Фармера), но возможно и обратное присоединение – в случае применения других катализаторов. Механизм каталитического действия комплексов очень сложен и тщательно изучается. Он включает координацию непредельного соединения и активацию связи $Si-H$ переходным металлом и последующие превращения в координационной сфере металлокомплекса. Более подробно представления о механизмах подобных реакций будут рассмотрены при изучении соединений непереходных элементов – во второй части курса. Исследованиями, выполненными в последние годы установлены закономерности этой реакции для многих непредельных соединений и гидросиланов и найдены способы контроля как активности реакции, так и селективности присоединения путем варьирования строения катализатора. Исключительно разнообразно строение непредельных соединений, к которым

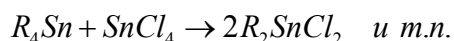
были присоединены гидросиланы. Реакция применяется также для модификации полимеров, содержащих кремнийгидридные звенья и отверждения силоксановых композиций путем реакции групп SiH и $SiVi$.

$$\begin{aligned} CH_3SiHCl_2 + HC &\equiv CH \rightarrow CH_3ViSiCl_2 \\ CH_3SiHCl_2 + H_2C &= CHCF_3 \rightarrow CH_3Si(CH_2CH_2CF_3)Cl_2 \\ CH_3SiHCl_2 + H_2C &= CHCN \rightarrow CH_3Si(CH_2CH_2CN)Cl_2 \\ (EtO)_3SiH + H_2C &= CHCH_2NH_2 \rightarrow (EtO)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2 \\ (EtO)_3SiH + H_2C &= CHCH_2OCH_2CH\underline{O}\underline{CH}_2 \rightarrow (EtO)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2CH\underline{O}\underline{CH}_2 \\ R^-[O-R]_n-OCH_2CH &= CH_2 + HSi(CH_3)_2[O-Si(CH_3)_2]_m-OSi(CH_3)_3 \rightarrow \\ &\rightarrow R^-[O-R]_n-OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2[O-Si(CH_3)_2]_m-OSi(CH_3)_3 \\ &\equiv SiCH=CH_2 + HSiR_3- \rightarrow \equiv SiCH_2CH_2SiR_3- \end{aligned}$$

Для двухвалентного олова известно незначительное число органических соединений, представляющих пока лишь чисто научный интерес. Они обычно легко полимеризуются. Такие соединения можно получить традиционным методом с использованием литийорганических соединений и реактивов Гриньяра или разложением неустойчивых гидридов Sn (IV):

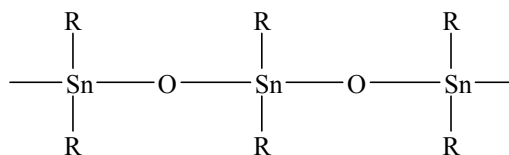


Кочешковым открыта реакция диспропорционирования соединений олова:



Гидростаннаны присоединяются к непредельным соединениям без катализатора:


$$R_3SnCl + NaOH \rightarrow R_3SnOH + NaCl$$
$$[R_nSn(OH)_n] \rightarrow [R_nSnO] + H_nO$$



Связи $\text{Sn} - \text{R}$ довольно прочные и не расщепляются водой и кислородом воздуха.

В годы 1-й Мировой войны возник нездоровый интерес к ООС, так как почти все производные R_3SnX обладали ярко выраженными токсическими свойствами. К счастью их не применили как отравляющие вещества, но эти токсические свойства использовались для создания препаратов по борьбе с плесневыми грибами, вредными микробами и различными насекомыми.

Bu_3SnOH широко применяется в текстильной и бумажной промышленности как антисептик, а также для защиты древесины и борьбы с планктоном в промышленных водоемах. Основное направление применения ООС в полимерных материалах особенно в различных пленкообразующих материалах с антиобрастающими свойствами для покрытия судов (а год на 1 м^2 поверхности судов расселяется до 100 кг морских обитателей).

В начале 40-х годов была открыта способность некоторых ООС повышать устойчивость поливинилхлорида к нагреванию и действию света. Для этой цели чаще всего применяют лаурат или малеат дибутилолова. Эти же соединения оказались хорошими антиоксидантами для каучуков, особенно хлорсодержащих.

Большое практическое значение нашли органические соли диалкилолова, которые получают, как правило, через алкилгалогениды олова.

Таблица 3.5 – Некоторые оловоорганические соединения

соединение	$^{\circ}\text{C}$	название (частично)
$\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$	т. кип. 176-182	дикаприлат
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})_2$	неперегоняемая жидкость	дикапринат
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$	т. пл. 22-24	дилауринат
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	т. пл. 48-50	дистеарат

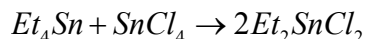
Эти соединения применяются в качестве стабилизаторов полимеров и как катализаторы в процессе их получения. Растворы в тетраэтоксисилане используются как катализаторы вулканизации эластомеров и для отверждения кремнийорганических компаундов и герметиков.

Получение таких соединений на примере дикаприлата диэтилолова состоит из четырех основных стадий:

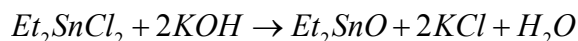
1. Получение тетраэтилолова и его ректификация.



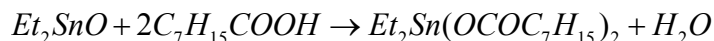
2. Получение диэтиловодихлорида.



3. Получение оксида диэтилолова и его осушка.

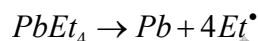


4. Получение дикаприлата диэтилолова.

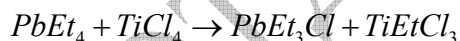


5.3 Свинецорганические соединения (СОС)

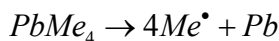
Свинецорганические соединения используют в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, в медицине, а также в некоторых химических процессах как катализаторы полимеризации виниловых мономеров, хлорирования углеводородов и т.п. Это связано с легкостью гомолитического распада связей $Pb-C$.



Алкильная группа легко отщепляется при действии различных реагентов:



Свободные алифатические радикалы были обнаружены только в 1929 г. Панетом. Инертный газ с парами тетраметилсвинца проходил через кварцевую трубку, которая нагревалась в положении 1. При этом на стенке трубки осаждалось свинцовое зеркало



Затем трубка нагревалась в положении 2. В этом положении появлялось снова свинцовое зеркало, а зеркало 1 исчезало, так как радикал метил соединялся со свинцом и образовавшийся тетраметилсвинец уносился инертным газом. По расстоянию между положениями 1 и 2, скорости пропускания газа и некоторым другим данным была вычислена продолжительность существования метильного радикала, а позднее и других радикалов.

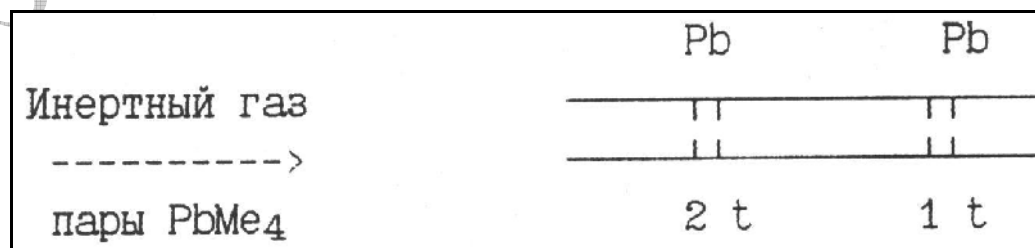
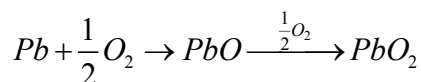


Рисунок 3.14 – Опыт Панета по обнаружению свободных радикалов

Тетраалкилпроизводные свинца, начиная с 1922 года, и до сих пор все еще используют как антидетонационные добавки к моторным топливам. Антидетонирующее действие состоит в обрыве взрывной цепи и уничтожении перекисей.



катализатор

разложения перекисей

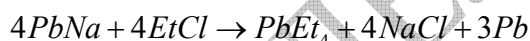
Этиловая жидкость: ТЭС 55-65 %, дибромэтан 25-35%, дихлорэтан 9 %, краситель 1%

Если антидетонационное действие бензола принять за 1, то для:

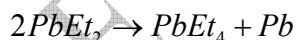
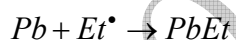


Вследствие высокой токсичности производных свинца применение его производных в качестве антидетонаторов все более ограничивается.

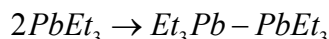
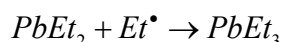
Получение ТЭС из сплава свинца и натрия с хлористым этилом



механизм:



В пользу образования диэтилсвинца свидетельствует образование гексаэтилдиплumboана:



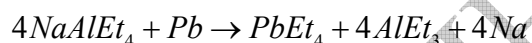
В процессе реакции образуются газообразные вещества C_4H_{10} , C_2H_6 , C_2H_4 – признак наличия свободных радикалов. Реакция сложная и требует соблюдения таких параметров как характер и состав сплава, температура процесса, чистота EtCl. Используется сплав Pb:Na = 1:1, который является неправильным. однако реакция с "правильными" сплавами $PbNa_4$ и $PbNa_2$ идет хуже и требует катализаторов. Свинец из сплава легко регенерируется. Используют твердый сплав, хотя реакция идет на поверхности. Большое значение имеет размер зерен, оптимально около 12 мкм.

Технология

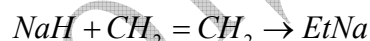
В реактор загружают сплав, измельченный до требуемых размеров, затем заливают хлористый этил. Масса подогревается до $35 \div 40^\circ C$. Реакция идет довольно легко при низких температурах, но не ниже $35^\circ C$. После начала реакции скорость нарастает лавинообразно, сопровождается большим

выделением тепла, может стать неуправляемой ($> 60^{\circ}\text{C}$) и привести к взрыву. Поэтому реакционная масса сначала подогревается до $35 \div 40^{\circ}\text{C}$, а сразу после начала реакции в рубашку подают холодную воду, так чтобы температура не превышала 55°C . Реакция продолжается от 2-х до 4-х часов. После этого отгоняется избыток EtCl (т.кип. 12°C), а затем PbEt_4 с острым паром. В реакторе остается шлам, который промывают водой от NaCl , а свинец отправляют обратно на плавление после промывки и осушки. Недостатки процесса: невысокая степень превращения реагентов, трудность выделения из губкообразной массы, периодичность процесса и трудность его автоматизации.

Более перспективны электрохимические методы. Имеется несколько вариантов метода, например, получение по Циглеру. Один из наиболее совершенных – электролиз комплексных алюминийорганических соединений обратного типа на свинцовом аноде:

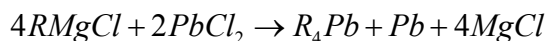


Электролиз проводится при умеренной температуре (около 100°C) и давлении 10 атм. в присутствии этилена и водорода. Выделяющийся на катоде натрий взаимодействует с водородом и этиленом, и образующийся EtNa вновь образует комплекс с триэтилалюминием:



Суммарно в ходе процесса расходуется только этилен, водород, и свинец. Последний полностью превращается в ТЭС, выход которого достигает 96-97%. Способ отличается высокой экономической эффективностью.

Наиболее распространенный **лабораторный способ** заключается в действии литий или магнийорганических соединений на соли свинца. Ввиду того, что галогениды четырехвалентного свинца неустойчивы, чаще всего применяют хлористый свинец. Реакция является окислительно-восстановительной, при которой роль окислителя играет избыток соли двухвалентного свинца:



6 ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

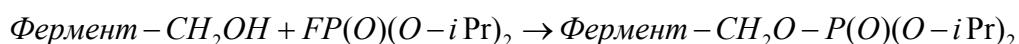
Начиная с 1874 г. в области фосфорорганических соединений (ФОС) выделяются работы Михаэлиса (Германия), главным образом в синтезе ароматических производных. Долгое время существовали различные представления о строении одних и тех же соединений. В 1905 г появилась диссертация А.Е. Арбузова, которая содержала объяснение одного из наиболее важных превращений в химии ФОС – переход эфиров фосфористой кислоты в производные алкилфосфоновых кислот. Эта реакция, названная в последствии перегруппировкой Арбузова, представляла собой главное звено в объяснении сложных явлений, характерных для многих ФОС, а также явилась одним из основных методов их синтеза.

Параллельно в эти годы проводились исследования разных биохимических процессов, роль фосфора в которых ранее предугадывалась. Стремительное развитие химии ФОС несомненно было обусловлено ориентацией исследований на получение производных, обладающих токсической активностью, среди которых первостепенную роль играли инсектициды (Шрадер с 1934 г). Результаты многих работ находились в тайне, так как были связаны с поиском боевых отравляющих веществ.

В основе действия этих веществ нервно-паралитического действия лежит их способность инактивировать холинэстеразу. Задача этих исследований заключается в выявлении специфического действия на определенную эстеразу, то есть получении препаратов, обладающих избирательной токсичностью. В организме насекомых содержится ацетилхолинэстераза, свойства которой во многих отношениях аналогичны свойствам соответствующего фермента высших животных.

Ацетилхолин $MeC(O)OCH_2CH_2NMe_3$ является медиатором нервной системы. Его функция заключается в обеспечении передачи нервного импульса от одного нейрона к другому через синаптическую щель. Определенные ФОС инактивируют работу холинэстеразы, которая должна расщепить ацетилхолин после передачи импульса до холина, после чего он всасывается обратно в синаптическую бляшку.

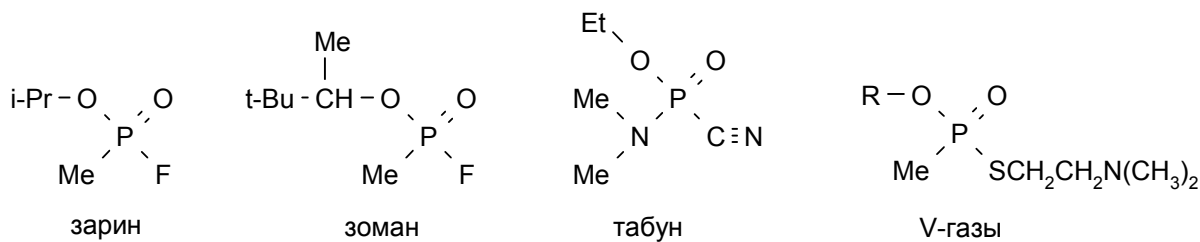
Если АХЭ игнорируется путем фосфорилирования, то АХ накапливается, нервные импульсы идут один за другим, и мышца не расслабляется. Наступает паралич и смерть.



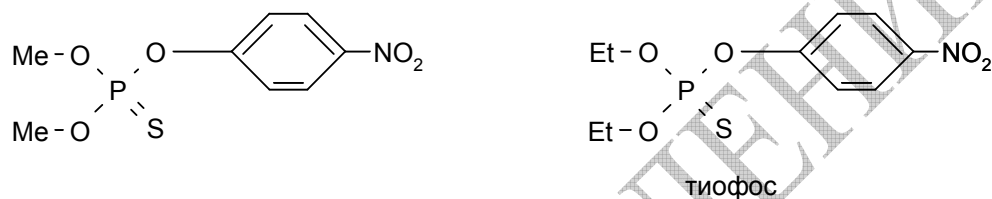
Биологической активностью обладают преимущественно соединения органических кислот фосфора общей формулы: $RR'P(X)Y$, причем активность максимальна, если выполняются следующие условия (правила Шрадера):

1. Атом X – O или S, непосредственно связан с P(V).
2. R и R' -алкокси-, алкильные или аминокгруппы.
3. Y – остаток неорганической или органической кислоты: -F, -CN, -CNS, енольный остаток, остаток меркаптана и т.п.

Боевые отравляющие ФОС:



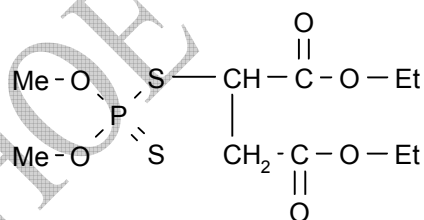
Инсектициды:



метафос (паратионин Шрадер, 1944)



дихлофос



карбофос (малатионин)

Проявление устойчивости насекомых к препаратам стимулирует поиск все новых и новых инсектицидов.

Кроме того ФОС применяются как фунгициды, дефолианты и гербициды. Среди них найдены и эффективные лекарственные препараты.

фосфономицин (против проказы)

против болезни Марека

минтакол (Шрадер)

армин (Арбузов)

средства от глаукомы

стерильянт насекомых

Другое применение ФОСС - в химии полимеров. Потребление в промышленности ВМС составляет около 1/3 всего фосфора в виде ФОС. Главное ценное свойство, приносимое этим элементом как в виде полимеров, так и виде пластификаторов и специальных добавок (антипиренов) – огнестойкость (негорючесть).

Кроме того, ФОС применяются в качестве катализаторов, присадок к бензинам и маслам, огнестойких гидравлических жидкостей, экстрагентов при получении урана и др. элементов. В аналитической химии и тонком органическом синтезе (реакция Виттига и др.)

Для атома азота характерны ковалентности 3-sp²-гибрид и 4-sp³-гибрид. Электронная оболочка фосфора содержит лишь частично заполненный слой М и, кроме валентных состояний p³ (трехвалентный фосфор) и sp³ (фосфониевый фосфор), фосфор способен находиться в состоянии sp³d (пятивалентный фосфор) и даже sp³d² (шестивалентный фосфор). Эта способность проявлять высшие ковалентности характерна для фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

Этим же объясняется преобладание орто-форм кислородных кислот у фосфора и мета-форм у азота. Если для химии азота характерны

нитросоединения, то для фосфора – соответствующие гидратированные формы: $RP(O)(OH)_2$.

В химии соединений азота наиболее устойчивыми формами являются амины, обладающие лишь очень слабыми восстановительными свойствами. Окиси аминов R_3N-O и даже нитросоединения – вещества с выраженными окислительными свойствами. Напротив, в химии фосфора наиболее устойчивы производные в высших валентных состояниях: фосфины – сильные восстановители, а фосфиноксиды вовсе лишены окислительных свойств.

Фосфор, в отличие от азота и подобно кремнию, не образует устойчивых ненасыщенных соединений с двойными р-р связями (то есть аналогов нитро-, нитрозо-, азо-, diaзосоединений). При попытке получить соединения типа $R-N=N-R$ образуются димеры типа:

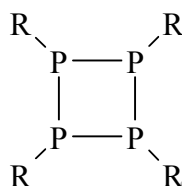


Таблица 4.1 – Некоторые свойства соединений азота и фосфора

Соединения азота	Соединения фосфора
NR_3 стабильны	PR_3 сильные восстановители
$R_3N^+O^-$ малоустойчивы, окислительные свойства	R_3PO стабильны, окислительных свойств не проявляют
RNO_2 малоустойчивы, окислительные свойства	$RP(O)(OH)_2$ стабильны, окислительных свойств не проявляют

Однако, можно предположить дополнительное связывание с участием d- орбиталей фосфора в соединениях, в которых он связан с заместителями, обладающими высокой электроотрицательностью и неподеленными электронными парами. Считается, что такие заместители увеличивают эффективный положительный заряд на атоме фосфора и тем самым способствуют участию d-орбиталей в связывании.

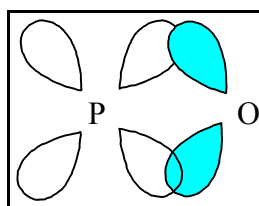
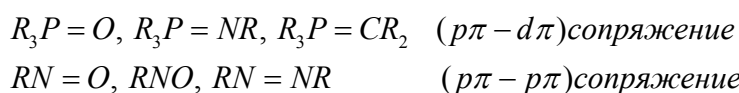


Рисунок 4.1 – Структура связи $P=O$.

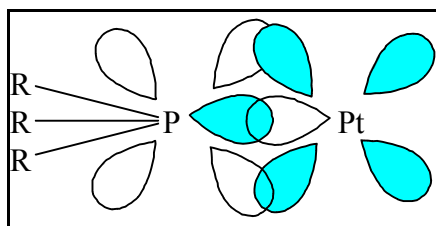


Рисунок 4.2 – Комплексы фосфинов с переходными металлами.

В соединениях трехвалентного фосфора π – связь обычно слабая, но в тетраэдрических соединениях она весьма ощутима и составляет значительное дополнение к системе основных σ -связей.

Фосфорильная связь в симметричных соединениях типа $R_3P=O$ исключительно устойчива, что обычно относят за счет образования двух взаимно перпендикулярных $d\pi - p\pi$ -орбиталей при использовании двух неподеленных пар атома кислорода. Эти орбитали перекрываются с двумя различными d-орбиталями фосфора, давая симметрию, но не прочность тройной связи. Связь $d\pi - p\pi$ полярная, но она слабее чем $p\pi - p\pi$ связи.

В атоме азота d-орбитали не доступны для образования связей, поэтому в оксидах аминов $R_3N^+O^-$ не образуется двойных связей и они заметно менее устойчивы по сравнению с фосфорильными соединениями. Фосфинимины $R_3P=NR'$ и илиды $R_3P=CR'_2$ также показывают наличие $p\pi - d\pi$ -связи.

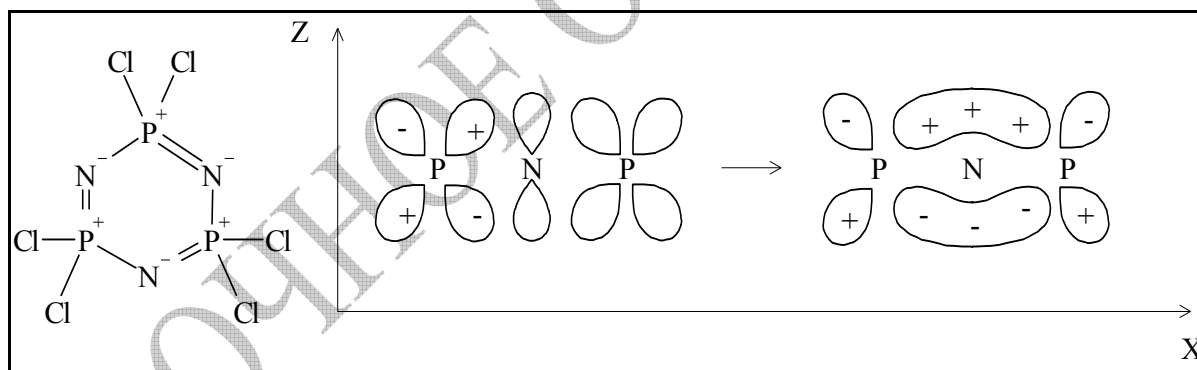


Рисунок 4.3 – Образование трехцентровой двухэлектронной π -МО – «островов Дьюара» – в фосфазенах (фосфонитрильных соединениях)

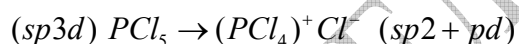
Копланарность является предпосылкой образования связей типа $p\pi - p\pi$, но для образования $p\pi - d\pi$ -связи она не обязательна из-за иного геометрического расположения d-орбиталей фосфора. Это находит отражение в существовании, в отличие от плоских колец бензольных производных, систем изломанных колец, характерных для большинства фосфазенов и других гетероциклов.

В основном спектроскопическом состоянии фосфор обладает двумя s-электронами и 3-мя p-электронами, то есть одним электроном больше, чем

sp³-гибрид. Следовательно, образование гибридных орбиталей будет происходить при одновременной отдаче электрона фосфором электроотрицательному атому. Получающаяся при этом координационная связь не отличается от обычной ковалентной, но энергетические следствия весьма различны.

- 1) Четыре связи фосфора вносят более существенный вклад в энергию молекулы,
- 2) образование четвертой связи позволяет компенсировать энергию s-p перехода, которая затрачивается в процессе гибридизации орбиталей, участвующих остальных трех связей.

Структуру sp³ -типа можно считать характерной для солей фосфония: $R_4P^+X^-$. Структура sp³d представлена конфигурацией тригональной бипирамиды. Энергия перехода на 3d-орбитали очень велика, поэтому гибриды такого типа вообще неустойчивы (PCl_5 , PF_5 , PPh_5). Органические производные изучены очень мало. В полярных растворителях наблюдается переход в ионную форму, например:



Неподеленная электронная пара стремится сохранить s -характер.

Таблица 4.2 – Углы связей некоторых фосфинов

PH_3	$H-P-H$	93.4°
PMe_3	$C-P-C$	99.1°
PF_3	$F-P-F$	104°

Таблица 4.3 – Структуры соединений фосфора.

тригональная пирамида	Тетраэдр	тригональная бипирамида	тетрагональная бипирамида

Фосфины конфигурационно устойчивы ниже 100°С в отличие от соответствующих аминов, претерпевающих быструю инверсию при комнатной температуре.

Основные классы органических соединений фосфора

Таблица 4.4 – Основные классы соединений фосфора

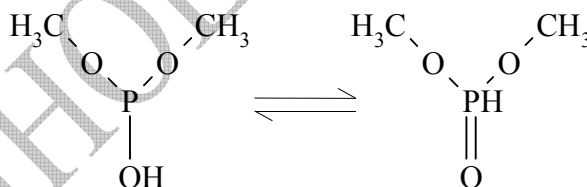
фосфин	фосфинистая кислота	фосфонистая кислота	фосфористая кислота
PH_3	$\text{HO}-\text{PH}_2$	$\text{HO}-\text{PH}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \diagup \\ \text{HO} \diagdown \end{array} \text{P}$
фосфин оксид	фосфиновая кислота	фосфоновая кислота	фосфорная кислота
$\text{O}=\text{PH}_3$	$\text{HO}-\text{PH}_2=\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{PH}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{HO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \diagup \\ \text{HO} \diagdown \end{array} \text{P}=\text{O}$

- *фосфин* – две связи P-C
- *фосфон* – одна связь P-C
- *фосфор* – нет связи P-C
- *-истая -ит* – трехвалентное состояние
- *-овая -ат* – пятивалентное состояние

$\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ – фосфониевые соли

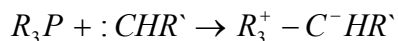
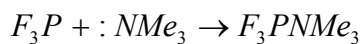


Проблемы номенклатуры: диметилфосфит и диметилфосфонат

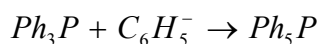


Реакционная способность ФОС

Свойства соединений трехвалентного фосфора нельзя описать достаточно полно, рассматривая атом фосфора лишь как простой донор типа льюисового основания. Его акцепторные свойства были впервые признаны в химии координационных соединений, и специалисты в этой области охарактеризовали фосфины и другие лиганды с двойственной реакционной способностью такого рода как "бифильные" реагенты. Этот термин употребляется для обозначения таких лигандов, которые способны отдавать электроны субстрату с образованием σ -связи и одновременно принимать их вновь на тот же самый реакционный центр с образованием π -связей. Эта особая реакционная способность многое объясняет в химии фосфора III.



Примером проявления бифильности может служить класс реакций, в которых положительно заряженный фосфониевый центр, возникающий в результате первоначального σ -донорного акта, действует затем как σ -акцептор, образуя пентаковалентное соединение. Эти реакции могут протекать либо в две отдельные стадии, например:



либо синхронно:

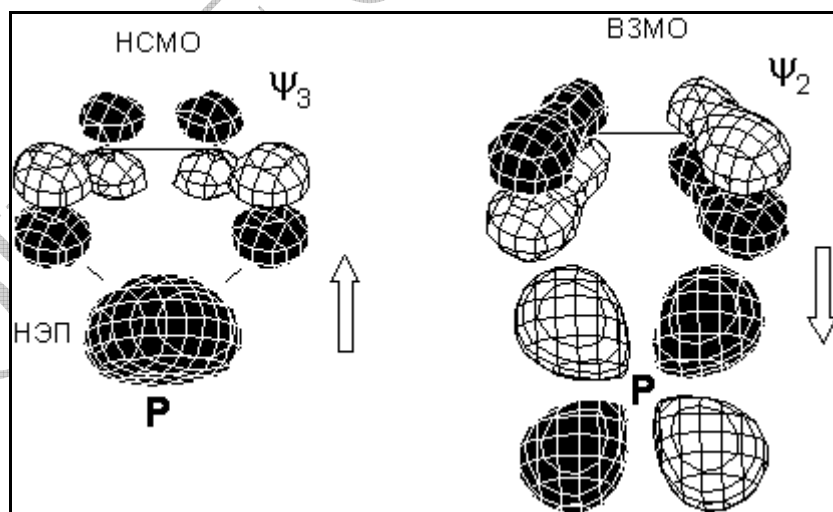
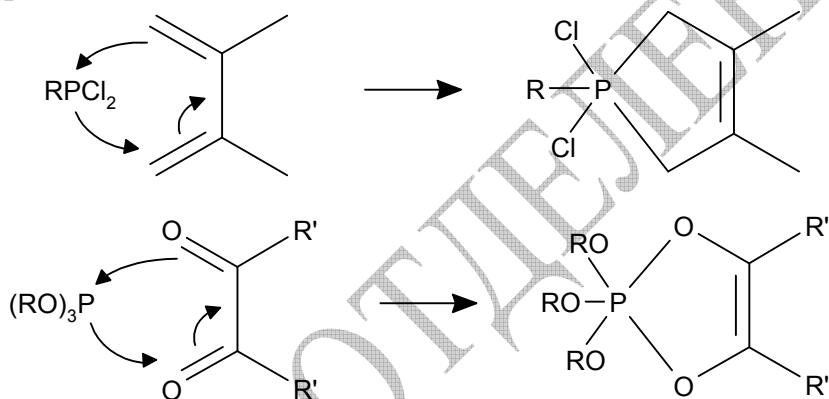
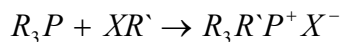


Рисунок 4.4 – Бифильность фосфора.

Приведенные реакции явно зависят как от донорных, так и от акцепторных свойств атома фосфора и представляют собой типичные реакции бифильных соединений.

Нуклеофильные реакции соединений трехвалентного фосфора

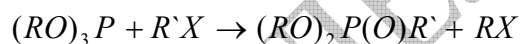
Кватернизация третичных фосфинов алкилгалогенидами приводит к образованию фосфониевых солей с тетраэдрическим атомом фосфора.



Реакция представляет собой простой бимолекулярный процесс, аналогичный реакции Меншуткина для аминов. Третичные фосфины более сильные нуклеофилы, чем соответствующие амины. Так кватернизация Me_2P-NMe_2 йодистым метилом происходит по атому фосфора. Объяснением может быть более высокая поляризуемость неподеленной пары электронов фосфора, а также стерические факторы.

Эту реакцию кватернизации можно рассматривать в качестве модели начальных стадий более сложных процессов. Последующие стадии реакций, в которых фосфониевое соединение является промежуточным, обычно определяется взаимодействиями, связанными с переносом электронов на d-орбитали.

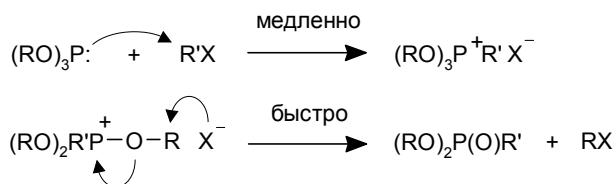
Наиболее важна в этом смысле реакция Арбузова, первоначально изученная с триалкилфосфитами:



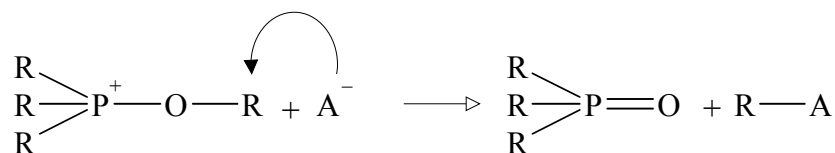
Реакция является общей для соединений общей формулы $ABP(OR)$. В случае, если $R = R'$, требуются лишь каталитические количества алкилгалогенида, и реакция представляет собой изомеризацию. Эта реакция, известная как перегруппировка Арбузова занимает особое место в химии ФОС, как вследствие своей продолжительной истории, так и детального изучения.

Активность алкилгалогенидов изменяется в ряду метил > первичный алкил > вторичный алкил (третичные малореакционноспособны). Реакционная способность в зависимости от заместителей у фосфора изменяется в ряду: $R_3P > R_2POR' > RP(OR')_2 > (R'O)_3P$. Триарилфосфиты реагируют гораздо медленнее, образуя квазифосфониевые соли $(ArO)_3PR'^+X^-$.

Механизм реакции включает две основные элементарные стадии:

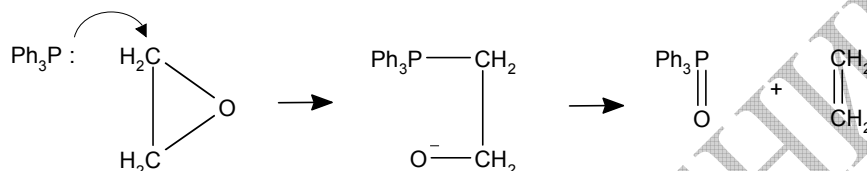


Моделью первой стадии является алкилирование фосфинов и триарилфосфитов, приводящее к образованию устойчивых фосфониевых солей. Эта реакция может быть рассмотрена как реакция нуклеофильного замещения второго порядка у атома углерода и обычно является определяющей скоростью стадией. Вторую стадию дезалкилирования также можно рассмотреть как бимолекулярное замещение у насыщенного атома углерода:



У атома углерода в R происходит обращение конфигурации. Общим для реакции Арбузова является конечное необратимое дезалкилирование алкилксифосфониевого соединения слабым нуклеофилом, часто анионом галогена.

В качестве других реагентов могут быть рассмотрены эпоксиды:



Фосфониевые илиды. Реакция Виттига

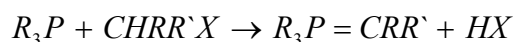
Илид – соединение, в котором карбанион непосредственно связан с гетероатомом, несущим положительный заряд: $\text{X}^+ \text{---} \text{C}^-$. Фосфониевые илиды, известные также как фосфиналкилены содержат группу $\geq \text{P}^+ \text{---} \text{C}^-$



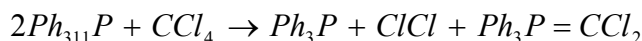
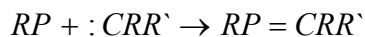
резонансный гибрид – трифенилфосфинметилен или метилентрифенилфосфоран.

Определение кристаллических структур показывает наличие коротких связей P-C, например, 1.66 Å в $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CH}_2$.

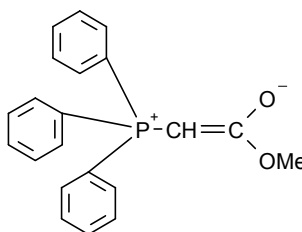
Илиды фосфора образуются из фосфониевых галогенидов при добавлении сильных оснований ($\text{NH}_3, \text{NaOH}, \text{NaOEt}, \text{NEt}_3$). Чем больше R и R' стабилизируют заряд, тем легче отрываются протоны от атома углерода и тем устойчивее образующийся илид.



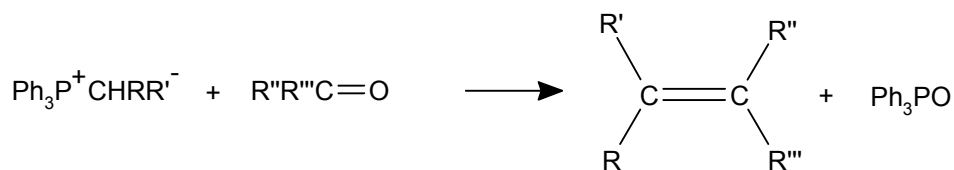
Они также могут быть получены при реакции между фосфинами и карбенами и между фосфинами и тетрагалогенидами углерода:



В случае акцепторных заместителей у атома углерода более вероятна следующая структура:



Фосфониевые илidy вступают в очень важную реакцию с альдегидами и кетонами, известную как реакция Виттига. Продуктами этой реакции являются олефины и фосфиноксиды.



Первоначально могут получиться два изомерных бетаина. Относительные скорости образования и разложения этих диастереоизомерных бетаинов определяют содержание в конечном продукте реакции геометрически изомерных олефинов. Подбором условий и заместителей можно получить нужный изомер с высокой селективностью. Иногда удается выделить или идентифицировать в растворе оксафосфетаны.

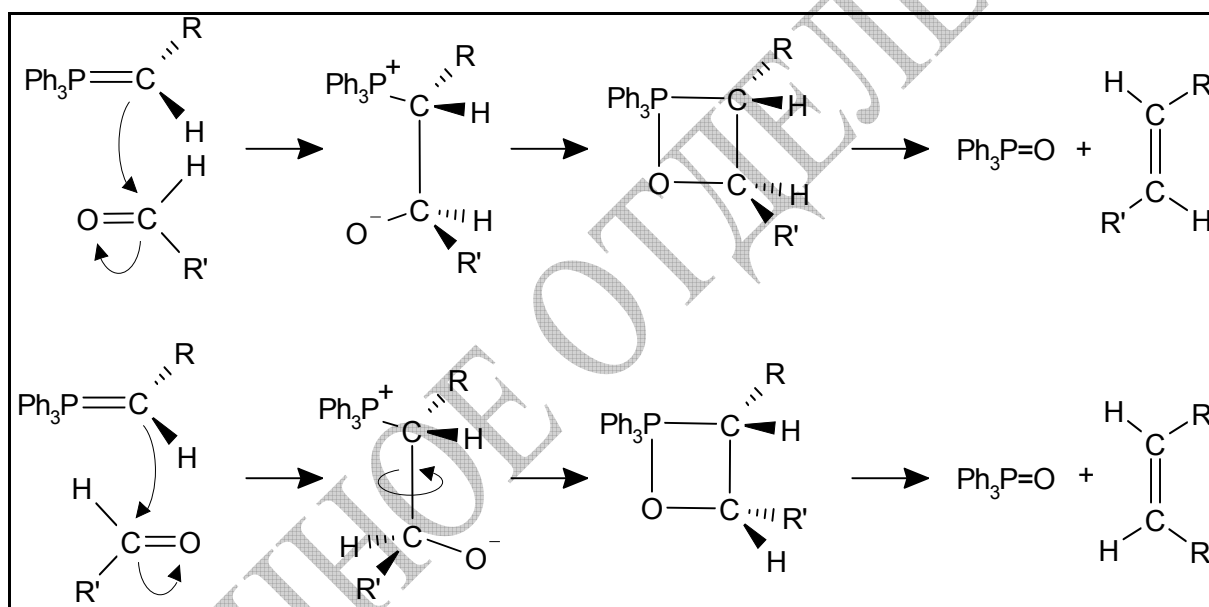
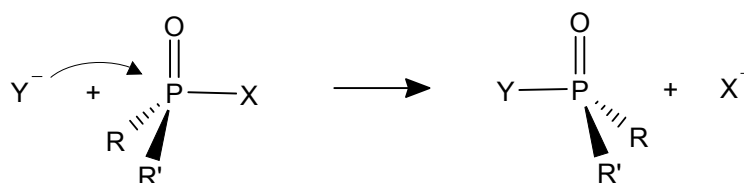
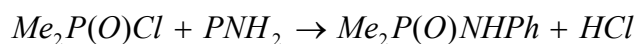


Рисунок 4.5 – Нуклеофильная атака соединений с тетраэдрическим атомом фосфора.

Прямое замещение $S_N2(P)$

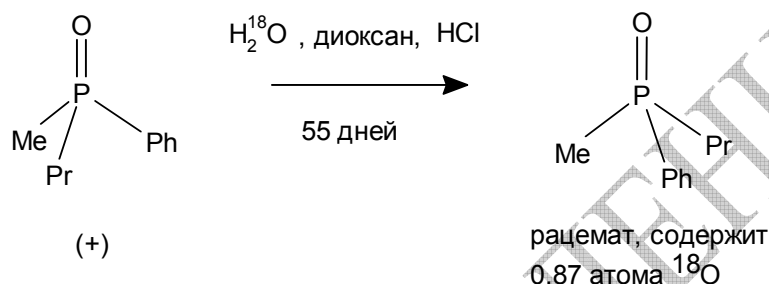


Замещение галогенид иона на OH группу, обмен галогенов, реакция с аминами.



Реакция обычно идет с обращением конфигурации у атома фосфора, но не всегда стереоспецифична. Вероятно образование промежуточного соединения с пентаковалентным атомом фосфора (строение тригональной бипирамиды). Имеется большое сходство с нуклеофильным замещением у атома кремния.

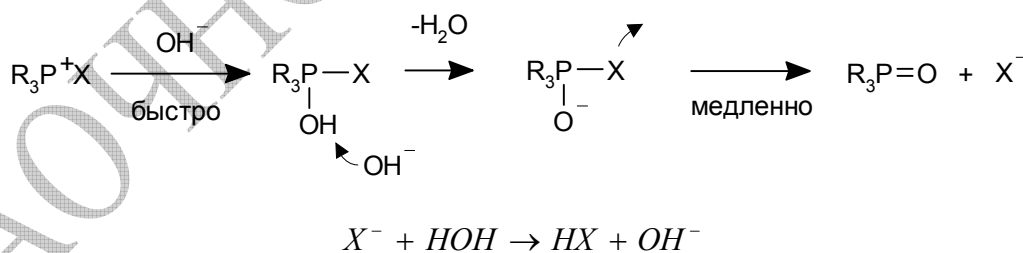
В подкисленном диоксане окиси фосфинов медленно обменивают свои атомы кислорода на изотопы ^{18}O из молекул воды. Эта реакция сопровождается рацемизацией.



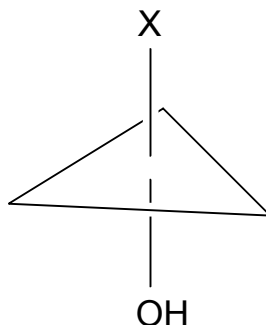
Во многих случаях образование и разрыв связей происходят в результате четырехцентровых перегруппировок:



Присоединение-отщепление



Вступающая и уходящая группы должны располагаться в аксиальных положениях тригональной бипирамиды.



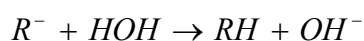
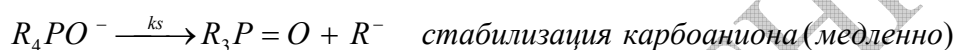
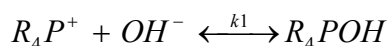
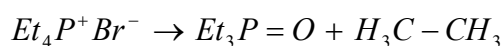
Реакция третьего порядка:

$$V = k_{\text{набл.}}[R_3PX][OH]^{-2}$$

Отщепляется преимущественно та группа, которая образует наиболее стабильный карбоанион X^- :

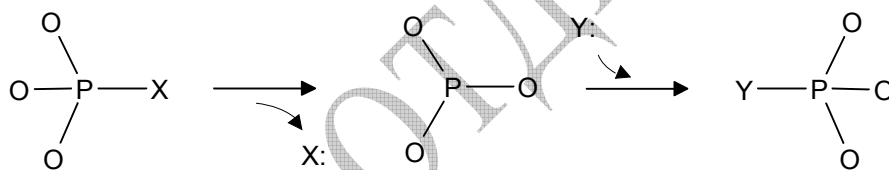


Реакция отличается от расщепления солей аммония по Гофману:

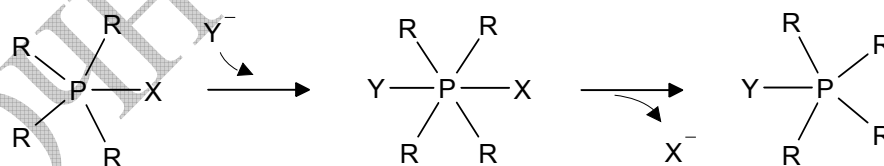
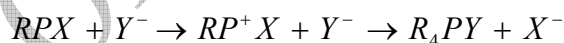


$$V = k_{\text{набл.}}[R_4P][OH^-]^2; k_{\text{набл.}} = k_s[k_1][k_2]$$

Есть также аналог реакции S_N1 :



Реакция нуклеофильного замещения у начально пятивалентного атома фосфора не имеет параллели в химии углерода.



ВОПРОСЫ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

1. Различия в свойствах связей, образуемых элементами органоэлементами и элементами неорганогенами. Определение элементоорганических соединений.
2. Строение и применение литийорганических соединений и реактивов Гриньяра.
3. Применение бутиллития в полимеризационных процессах.
4. Борорганические соединения и их практическое значение.
5. Приведите структуру соединения с двухэлектронной трехцентровой связью на примере производных бора или алюминия.
6. Алюминийорганические соединения и их практическое значение.
7. Основные методы получения триалкилалюминиев.
8. Схема получения КОС, исходя из чистого кремния.
9. Схема получения КОС, исходя из SiO_2 .
10. Основные мономеры для синтеза силоксановых каучуков.
11. Области применения кремнийорганических соединений.
12. Особенности кремнийорганических материалов и их техническое значение.
13. Основные направления применения фосфорорганических соединений.
14. Какое основное свойство придает наличие фосфора полимерным материалам?
15. Области применения оловоорганических соединений.
16. Напишите формулу катализатора Циглера-Натта.

КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Каждый студент в течение семестра выполняет три варианта контрольных работ в письменном виде. Выбор студентом вариантов работ проводится самостоятельно по приведенной на с.86 пособия таблице.

Вариант 1

1. Синтезы кремнийорганических мономеров и олигомеров на основе реакции гидросилилирования. Катализаторы реакции.
2. Особенности связей, образуемых фосфором. Проявление бифильности у соединений трехвалентного фосфора.
3. Напишите формулу диборана.

Вариант 2

1. Синтезы кремнийорганических мономеров на основе реакций гидросиланов. Получение фенилтрихлорсилана из бензола и трихлорсилана.
2. Что дает применение соединений фосфора в полимерной химии?
3. Напишите формулу боразола.

Вариант 3

1. Особенности реакционной способности элементоорганических соединений. Нуклеофильное замещение у атома элемента (кремния, фосфора).
2. Значение алюминийорганических соединений для синтезов органических и элементоорганических веществ.
3. Напишите формулы трибутилфосфата и трифенилфосфина.

Вариант 4

1. Условия синтеза и технологическое оформление прямого синтеза триэтилалюминия двух- и однастадийными методами.
2. Особенности протекания реакций у атома трехвалентного фосфора. Механизм реакции Арбузова.
3. Напишите реакцию гидроборирования.

Вариант 5

1. Конденсация галогенпроизводных с гидросиланами. Условия синтеза и технологическое оформление синтеза фенил- и виилтрихлорсилана.
2. Роль вакантных орбиталей и образования химических связей ЭОС.
3. Приведите примеры применения бутиллития.

Вариант 6

1. Условия синтеза и технологическое оформление прямого синтеза метилхлорсиланов.
2. Основные отличия в структуре и свойствах элементов органоенов и неорганогенов, обуславливающие особенности химической связи ЭОС.
3. Практическое значение алюминийорганических соединений.

Вариант 7

1. Общая характеристика алюминийорганических соединений, особенности молекулярной структуры и реакционной способности.
2. Магнийорганический синтез при получении кремнийорганических соединений. Недостатки метода.
3. Приведите примеры биологически активных соединений фосфора.

Вариант 8

1. Прямой синтез диметилдихлорсилана, побочные продукты, способы очистки.
2. Реакция Виттига и ее значение в химии фосфора.
3. Напишите формулу этилалюминийсесквихлорида

Вариант 9

1. Общая характеристика элементов первой и второй группы. Применение в органическом и элементоорганическом синтезе.
2. Применение кремния.
3. Синтез и свойства триалкилборов.

Вариант 10

1. Условия и технологическое оформление синтеза триэтилалюминия через сесквихлорид.
2. Приведите примеры реакции гидросилилирования.
3. Основные направления применения оловоорганических соединений.

Вариант 11

1. Общая характеристика борорганических соединений, особенности молекулярной структуры и реакционной способности.
2. Строение и применение магнийорганических соединений.
3. Напишите формулу октаметилтетрациклосилоксана.

Вариант 12

1. Общая характеристика и техническое значение фосфорорганических соединений. Основы номенклатуры. Биологическая активность ФОС. Применение в полимерной химии.
2. Разработки К.Циглера в химии алюминийорганических соединений.
3. Доказательства ароматичности боразола.

Вариант 13

1. Понятие о структуре карборанов. Применение в полимерной химии.
2. Синтез и применение свинецорганических соединений.
3. Напишите формулу тетраэтоксисилана.

Вариант 14

1. Развитие химии кремнийорганических соединений. Основы номенклатуры. Области применения КОС.
2. Способы получения оловоорганических соединений.
3. Напишите формулу фосфонитрилхлорида.

Вариант 15

1. Развитие химии элементоорганических соединений. Роль Российских ученых. Основные отличия соединений элементов органоидов и неорганидов.
2. Три способа получения фенилтрихлорсилана.
3. Отличия в образовании связей соединений азота и фосфора.

Вариант 16

1. Различия в свойствах связей, образуемых элементами органидами и элементами неорганидами. Определение элементоорганических соединений.
2. Области применения оловоорганических соединений в полимерной химии.
3. Напишите реакцию гидролиза триметилхлорсилана.

Вариант 17

1. Схема получения КОС, исходя из чистого кремния.
2. Напишите реакцию гидролиза диметилдихлорсилана. Почему продукт называется силикон?
3. Как ведут себя алюминийорганические соединения по отношению к воде и кислороду воздуха? Как эти свойства отражаются при реализации технологических процессов получения этих соединений?

Вариант 18

1. Какие главные свойства кремнийорганических полимеров определяют их широкое применение?
2. Напишите соединение с двухэлектронной трехцентровой связью на примере производных бора или алюминия.
3. Назовите основные области применения фосфорорганических соединений.

Вариант 19

1. Элементоорганические соединения, содержащие бор и углерод. Области применения.
2. Основные закономерности прямого синтеза органохлорсиланов.
3. Напишите структурные формулы диметилфосфита и трифенилфосфиноксида.

Вариант 20

1. Отличия в нуклеофильном замещении у атомов углерода и кремния: термодинамические и стереохимические.
2. Роль вакантных орбиталей в строении ЭОС.
3. Какая связь называется силоксановой?

Вариант 21

1. Основы метода прямого синтеза триэтилалюминия.
2. Реакции фосфинов.
3. Напишите формулы гексаметилсилана и гексаметилдисилазана.

Вариант 22

1. Особенности кремнийорганических материалов и их техническое значение.
2. Причины теоретического интереса к элементоорганическим соединениям.
3. Напишите формулы диметилхлорсилана и тетраметилдисилоксана.

Вариант 23

1. Триалкилфосфиты. Закономерности реакции Арбузова.
2. Металлоорганические соединения I и II группы в органическом синтезе.
3. Строение боргидридов.

Вариант 24

1. Получение фенилтрихлорсилана из бензола и трихлорсилана. Механизм реакции и технологическая схема.
2. Общие особенности строения и свойств ЭОС.
3. Напишите реакцию стирола с метилдихлорсиланом.

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Начальные буквы фамилии студента	Номера вариантов заданий	Начальные буквы фамилии студента	Номера вариантов заданий
А; Я	Контр. работа №1: 1 Контр. работа №2: 2 Контр. работа №3: 3	Е; Ё; Ф	Контр. работа №1: 19 Контр. работа №2: 20 Контр. работа №3: 21
Б; Ю; Э	Контр. работа №1: 4 Контр. работа №2: 5 Контр. работа №3: 6	И; Й; У	Контр. работа №1: 22 Контр. работа №2: 23 Контр. работа №3: 5
В; Ш; Щ	Контр. работа №1: 7 Контр. работа №2: 8 Контр. работа №3: 9	К; Т	Контр. работа №1: 6 Контр. работа №2: 7 Контр. работа №3: 8
Г; Ч	Контр. работа №1: 10 Контр. работа №2: 11 Контр. работа №3: 12	Л; О; С	Контр. работа №1: 9 Контр. работа №2: 10 Контр. работа №3: 11
Д; Ц	Контр. работа №1: 13 Контр. работа №2: 14 Контр. работа №3: 15	М; Р	Контр. работа №1: 12 Контр. работа №2: 1 Контр. работа №3: 2
Ж; З; Х	Контр. работа №1: 16 Контр. работа №2: 17 Контр. работа №3: 18	Н; П	Контр. работа №1: 23 Контр. работа №2: 24 Контр. работа №3: 4

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

Условные обозначения заместителей в молекулах элементо-органических соединений:

Me	метил
Et	этил
Pr	пропил
i-Pr	изопропил
Bu	бутил
i-Bu	изобутил
t-Bu	<i>трет</i> -бутил
Ph	фенил
Nf	нафтил
Pu	пиридил
Vi	винил
Bz	бензил
cp	циклопентадиенил
cod	циклоокта-1,5-диен
acac	ацетилацетонат

Другие сокращения

ЭОС	элементоорганические соединения
БОС	борорганические соединения
АОС	алюминийорганические соединения
КОС	кремнийорганические соединения
ООС	оловоорганические соединения
ФОС	фосфорорганические соединения
ДДС	диметилдихлорсилан
МДХС	метилдихлорсилан

ЛИТЕРАТУРА

1. Хананашвили, Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.М. Хананашвили. – Изд.3 – М.: Химия, 1998. – 528 с.
2. Поссон, П.Л. Химия металлорганических соединений / П.Л. Поссон. – М.: Мир, 1970. – 238 с.
3. Несмеянов, А.Н. Элементорганическая химия / А.Н. Несмеянов. – М.: Наука, 1970. – 874 с.
4. Рохов, Е.Д. Мир кремния / Е.Д. Рохов. – М.: Химия, 1990. – 147 с.
5. Ольдекоп, Ю.А. Введение в элементорганическую химию / Ю.А. Ольдекоп, Н.А. Майер. – Минск, 1973. – 183 с.
6. Вишневский, Л.Д. Элементорганические соединения / Л.Д. Вишневский. – М.: Просвещение, 1978. – 111 с.
7. Джерард, В. Органическая химия бора / В. Джерард. – М.: Мир, 1966. – 190 с.
8. Корнеев, Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений / Н.Н. Корнеев. – М.: Химия, 1972. – 367 с.
9. Соммер, Л. Стереохимия и механизм реакций кремнийорганических соединений / Л. Соммер. – М.: Мир, 1966. – 190 с.
10. Андрианов, К.А. Методы элементорганической химии. Кремний. / К.А. Андрианов. – М.: Наука, 1968. – 351 с.
11. Соболевский, М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский. – М.: Химия, 1975. – 361 с.
12. Резников, А.Н. Синтез и реакционная способность фосфорорганических соединений: Учебное пособие / А.Н. Резников, Н.К. Скворцов. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2007. – 72 с.

Кафедра химии и технологии каучука и резины

Учебное пособие
для студентов заочной формы обучения
специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений»
специализации «Химическая технология синтетического каучука и
элементоорганических соединений»

**Основы химии и технологии
элементоорганических соединений**

Николай Константинович Скворцов

Отпечатано с оригинал-макета. Формат 60х90 1/16
Печ.л. 4.75. Тираж 50 экз.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26