

УДК 541.6 : 546

О СПОСОБНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ОБРАЗОВЫВАТЬ ПОЛИМЕРЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ

К. А. Андрианов, Й. Хайдук и Л. М. Хананашвили

Химия элементоорганических соединений интенсивно развивается как самостоятельный раздел химии в направлении изучения общих закономерностей реакций образования и превращения элементоорганических соединений, исследования реакционной способности различных соединений, а также в области синтеза и изучения свойств высокомолекулярных соединений.

Развитие химии высокомолекулярных элементоорганических соединений связано не только с изучением реакций превращения мономерных соединений в полимеры, но и с исследованием возможности использования различных элементов и их соединений для синтеза полимеров. Выбор направления синтеза элементоорганических полимеров осложняется разнообразием не только мономерных соединений, но и элементов, мономерные соединения которых могут быть использованы для этой цели. Поэтому нам представляется небесполезным рассмотреть некоторые аспекты теории, характеризующие способность различных элементов образовывать гомо- и гетероцепные полимеры. Полимеры, не содержащие в цепи углеродных атомов, известны как полимеры с неорганическими главными цепями молекул, обрамленные различными органическими, неорганическими и элементоорганическими группами.

В настоящее время недостаточно разработаны общие принципы, определяющие образование неорганических цепей молекул различными элементами, а известные реакции синтеза полимеров, например полиорганосилоксанов, всегда сопровождаются образованием циклических соединений, которые служат «мономерами» для синтеза высокомолекулярных соединений.

Использование неорганических циклических соединений, обрамленных органическими группами, для получения полимеров связано также с тем, что до настоящего времени не были получены неопредельные соединения общей формулы $R_n\text{Э}=\text{O}$ и $R_n\text{Э}=\text{Э}R_n$, способные полимеризоваться за счет двойных связей, как это имеет место при синтезе органических гомо- и гетероцепных полимеров¹⁻³.

В данной статье будет сделана попытка установить важнейшие факторы, обуславливающие способность элементов образовывать неорганические циклы и цепные молекулы, обрамленные органическими и элементоорганическими группами. При рассмотрении путей, ведущих к образованию неорганических циклов и цепных молекул, видно, что они весьма разнообразны не только из-за большого числа элементов, которые можно использовать для построения этих цепей, но и из-за разнообразия типов химических связей, с помощью которых можно осуществить образование циклических и цепных полимерных соединений.

При образовании полимеров с неорганическими цепями молекул два типа химических связей играют важнейшую роль: ковалентные и координационные. Они могут лежать в основе образования больших молекул разных структур. Агрегаты, состоящие из большого числа ионных частиц, связанных между собой ионными связями, например ионные кристаллы, нельзя считать собственно молекулами. Поэтому такие структуры не являются истинными полимерами, хотя они состоят из большого числа структурных единиц. Правда, ковалентные связи между элементами с различной электроотрицательностью имеют полярный характер, или, другими словами, являются частично ионными, что затрудняет строгое разграничение области полимеров с неорганическими цепями молекул и области ионных агрегатов (кристаллов). Обычно

Энергия связей Э—Э

ТАБЛИЦА 1

Связь	Энергия связи			Связь	Энергия связи		
	по ⁷	по ⁸	по ⁹		по ⁷	по ⁸	по ⁹
C—C	83,1	66,2	64	As—As	32,1	35	38
Si—Si	42,2	45	50	Sb—Sb	30,2	29	34
Ge—Ge	37,6	45	40	S—S	50,9	54	50
N—N	38,4	21	32	Se—Se	44,0	41	42
P—P	51,3	48	50				

ионные агрегаты имеют трехмерное, пространственное строение, в случае же полимеров больший интерес представляют цепные полимеры с линейными, разветвленными или сшитыми цепями молекул. В данном обзоре рассматриваются, главным образом, полимеры именно с такой структурой цепей молекул, в противном случае следовало бы рассматривать большое число неорганических соединений, выходящих за рамки химии полимеров (например, бориды, силициды, силикаты, фосфиды), хотя в широком понятии их можно отнести к высокомолекулярным соединениям. В данном обзоре не рассматриваются и координационные полимеры. Полимеры с неорганическими цепями молекул могут образовываться также за счет так называемых полицентровых связей, характерных, в частности, для боргидридов⁴⁻⁶. Однако такие соединения мало устойчивы, легко окисляются и гидролизуются и мы здесь их также не рассматриваем. Таким образом, в статье рассматривается способность элементов образовывать полимеры с неорганическими цепями молекул, обрамленными органическими и элементоорганическими группами ковалентного и ионного типа цепного строения.

Общее рассмотрение экспериментального материала как по гомоциклическим соединениям, так и по соединениям с цепными молекулами показывает, что в отличие от органической химии здесь гомоциклы играют меньшую роль и гомоцепные молекулы с большой степенью полимеризации не образуются. Это является результатом существенного отличия свойств углерода от других элементов (и даже от металлоидов той же IV группы Периодической системы), в смысле способности образовывать устойчивые цепные или циклические соединения, состоящие из одинаковых атомов.

С одной стороны, энергия связи C—C больше, чем у Э—Э других элементов (табл. 1), с другой — связь C—C химически гораздо более инертна, чем связь Э—Э других элементов.

Углерод образует разнообразные типы цепных молекул, основанные на связи C—C: линейные, разветвленные, сшитые, циклические. Для других элементов — как металлоидов, так и металлов — образование

гомоцепных молекул со значительной степенью полимеризации не характерно. Известны только соединения, содержащие короткие цепи Э—Э. Например, кремний образует самую длинную цепь в молекуле $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$, где непосредственно связаны 25 атомов кремния¹⁰. Но, видимо, это соединение уникальное и в других гомологических рядах высшими членами являются $\text{Si}_{10}\text{F}_{22}$ ¹¹, $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ ¹², Si_6H_{14} ¹³. Самая длинная цепь Si—Si с органическим обрамлением существует в молекуле $\text{Si}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{CH}_3)_4$, где непосредственно связаны 9 атомов кремния¹⁴. В последнее время был описан ряд полимерных соединений со связями Р—Р¹⁵, но и в этом случае не достигается очень больших степеней полимеризации цепных молекул.

Напротив, возможности образования элементоорганических гетероциклических молекул значительно шире, чем в химии углерода. Однако реа-

ТАБЛИЦА 2

Электроотрицательность элементов по шкале Полинга ⁷

[illegible]

лизация таких возможностей не всегда ясна, так как она связана со свойствами различных элементов образовывать друг с другом устойчивые циклические и цепные молекулы. Склонность различных элементов образовывать циклические соединения и цепные молекулы зависит от химических свойств элементов и, в частности, от электронного строения. По нашему мнению, для определения способности элемента образовывать гетероцепные полимерные молекулы, важную роль играет его электроотрицательность и характерная для него электронная гибридизация атомов¹⁶.

При рассмотрении электроотрицательности различных элементов (табл. 2) видно, что углерод занимает среднее положение между самым электроотрицательным элементом — фтором ($x_F=4,0$) и самым электроположительным элементом — цезием ($x_{Cs}=0,8$).

Поэтому углерод имеет наименьшую тенденцию отдавать или получать электроны, т. е. образовывать положительные или отрицательные ионы, и менее подвержен электрофильной или нуклеофильной атаке. Это является одной из причин устойчивости углеродных цепных молекул. Другие элементы, имеющие электроотрицательность, близкую к углероду, например сера и селен, также характеризуются способностью образовывать длинные цепи одинаковых атомов S—S или Se—Se. Этой причиной можно объяснить и то, что другие элементы образуют менее устойчивые гомоцепные структуры.

Если элемент имеет электроотрицательность выше электроотрицательности углерода, гомоцепи мало устойчивы из-за тенденции к получению электронов. Поэтому длинные цепи или циклы, состоящие из связей N—N или O—O неустойчивы. Если же электроотрицательность элемента ниже электроотрицательности углерода, устойчивость связи Э—Э уменьшается за счет тенденции к отдаче электронов. Поэтому связи B—B, Si—Si, P—P, As—As, Ge—Ge легко окисляются и менее устойчивы, чем связь C—C.

Большая устойчивость связей между атомами элементов с разной электроотрицательностью (выше и ниже, чем у углерода) связана, вероятно, с компенсацией противоположных тенденций атомов, образующих цепь, к отдаче и получению электронов. При сопоставлении средних значений электроотрицательности взаимосвязанных элементов выясняется, что для многих пар элементов средние значения близки к электроотрицательности углерода. Известно, что неорганические гетероциклы и полимеры, обрамленные органическими группами, образованные чередованием двух взаимосвязанных элементов, имеют средние значения электроотрицательностей, лежащие в интервале от 0,35 до 0,40 единицы от электроотрицательности углерода¹⁷. В этот интервал укладываются, например, следующие пары элементов:

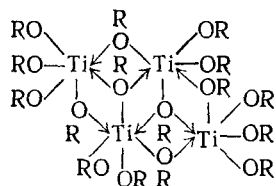
B—N	Al—N	Si—N	Ge—N	Ti—N	Sn—N	(Pb—N)
B—O	Al—O	Si—O	Ge—O	Ti—O	Sn—O	Pb—O
B—S	(Al—S)	Si—S	Ge—S	(Ti—S)	Sn—S	Pb—S
P—N	As—N	(Sb—N)	S—N	Se—N	—	—
P—O	As—O	Sb—O	—	Se—O	Mo—O	W—O
P—S	As—S	Sb—S	S—S	Se—S	—	—

Для всех этих пар, кроме указанных в скобках, в литературе описаны неорганические циклы^{16, 18} и некоторые полимеры^{3, 4, 19}. Следует отметить, что понятие электроотрицательности относится к простой связи взаимосвязанных элементов и не учитывает, что в молекулах возможно образование дополнительных донорно-акцепторных связей, делокализация неподеленных пар электронов, образование полицентровых связей, влияние индукционных эффектов и т. п.²⁰.

Важным фактором, определяющим способность элемента образовывать гетероциклы или гетероцепи, обрамленные органическими группами, является характерная гибридизация электронного облака элементов. Она определяет число и направление химических связей, присутствие или отсутствие неподеленных пар электронов и свободных орбит, а также координационное число элементов. Правда, координационное число, т. е. число атомов одного элемента, с которыми могут связываться атомы другого элемента, определяется не только электронной гибридизацией, но и стерическими факторами, т. е. отношением между размерами данных атомов.

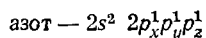
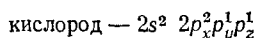
В основном координационное число (к. ч.) элементов второго периода Периодической системы не больше четырех. У элементов третьего периода к. ч. может достигать 6, но соответствующие конфигурации неустойчивы. У элементов же четвертого и пятого периодов большие к. ч. легко осуществляются. Элементы этих периодов образуют октаэдрические структурные единицы (при к. ч.=6), которые редко объединяются с образованием моноциклических соединений и линейных полимеров, а чаще образуют полимеры с другими типами структур, в частности, полициклические координационные полимеры. Например, тетрамер тетраэтоксититана $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4$ не является моноциклическим

координационным соединением, как можно было бы ожидать, и его молекула представляет собой четыре октаэдра с атомом Ti в центре, объединенных вершинами²¹, что может быть представлено структурной формулой, содержащей четырехчленные циклы $\text{Ti} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Ti}$



Неорганические циклы и цепные молекулы образуются чередованием двух элементов с различной электроотрицательностью, поэтому важно рассмотреть, с одной стороны, элементы, имеющие электроотрицательность выше, чем у углерода, т. е. кислород и азот, и, с другой, — элементы, имеющие электроотрицательность ниже, чем у углерода, в частности непереходные элементы: бор, алюминий, кремний, германий, олово, свинец, титан, фосфор, мышьяк, сурьма. Сера и селен, имеющие электроотрицательность, близкую к электроотрицательности углерода, занимают промежуточное положение.

Электроотрицательные элементы — кислород и азот, имеющие следующее строение валентного электронного слоя:



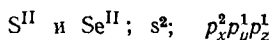
образуют химические связи за счет p -орбит. Ковалентные связи, осуществленные p -орбитами, образуют между собой угол, равный 90° . Как кислород, так и азот сохраняют неподеленные пары электронов. Они могут образовывать дополнительные координационные связи или делокализоваться внутримолекулярно за счет свободных орбит элемента, связанного с кислородом или азотом. Другими словами, это означает участие неподеленных пар электронов в электронной гибридизации с p -орбитами, что приводит к изменению валентного угла кислорода и азота от 90° до более высоких значений. Поэтому угол связей $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ или $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ может служить признаком делокализации неподеленных пар электронов или частичного их участия в гибридизации с p -орбитами. В неорганических гетероциклах наблюдается такое явление: углы связей $\text{R} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$ и $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array}$, в зависимости от связанных с ними элементов, изменяются в широком интервале.

Так, валентный угол кислорода в цикле изменяется от $112 \pm 4^\circ$ в триметилбороксале²² до $142,5^\circ$ в октаметилциклотетрасилоксане²³. Валентный угол азота в цикле изменяется от значения $91,7 \pm 2^\circ$ в N -бис-триметилсилилтетраметилциклодисилазане²⁴ до значения 131° в окта-хлорциклотетрафосфазене²⁵ и октаметилциклотетрафосфазене²⁶.

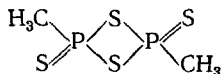
Благодаря возможности изменения валентного угла в широком интервале, кислород, азот и сера имеют большую возможность образовывать гетероциклические и гетероцепные полимерные соединения со многими менее электроотрицательными элементами.

Сера, в качестве электроотрицательного элемента гетероцикла, обычно двухвалентна. То же самое можно сказать о селене. Валентные

электроны серы и селена расположены следующим образом на внешнем слое:



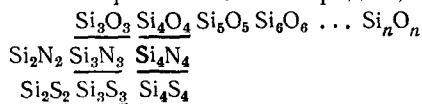
Очевидно сера и селен в двухвалентном состоянии образуют p^2 -связи с валентным углом, равным 90° . Это значение и наблюдается в сероводороде SH_2 , но в гомоцикле S_8 оно уже принимает значение 107° ^{27, 28}. Значения валентных углов серы в неорганических гетероциклах также изменяются в широком интервале — от 75° в тетраметилциклодисильтиане²⁹ до 138° в трибромборсульфоле³⁰. Однако у серы наблюдается тенденция образовывать малые углы связей: в соединении



валентный угол серы в цикле равен 84° ³¹, а в гексаметилциклотрисилтиане — 110° ²⁹. В связи с этим валентный угол в трибромборсульфоле кажется непомерно большим. Сера легко образует валентные углы меньше 90° , что способствует образованию четырехчленных циклов с бором, кремнием, фосфором, в то время как не известен ни один кислородсодержащий четырехчленный цикл (за исключением координационных циклов) и только один азотсодержащий четырехчленный цикл (Si_2N_2). Отсюда следует вывод, что валентные углы азота, серы и кислорода не оказывают решающего влияния на образование неорганических циклов, поскольку они могут изменяться в широком диапазоне значений и, вероятно, не препятствуют циклизации при любом менее электроотрицательном элементе-партнере. Но они могут определять число групп взаимосвязанных элементов в гетероцикле и способствовать образованию только одного или двух, более стерически выгодных гетероциклов из целого ряда принципиально возможных. Например, известны 6-, 8-, 10-, 12-членные гетероциклы и т. д. с Si—O связями и не известен гетероцикл Si_2O_2 . Известны гетероциклы Si_2N_2 , Si_3N_3 , Si_4N_4 , но гетероциклы Si_5N_5 и Si_6N_6 не известны, хотя их кислородные аналоги получены¹⁸.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные показывают, что сочетание элемента с кислородом легче приводит к образованию длинных цепей Э—О—Э—О—, чем сочетание элемента с азотом или с серой. В случае чередования Э—N и Э—S тенденция к циклообразованию более резко выражена, и вероятно, этим объясняется, что до сих пор не получены длинные цепи Э—N—Э—N или Э—S—Э—S, а при попытке их получения удается выделить лишь производные соответствующих циклов. Исключением являются фосфонитрильные соединения, но именно в таких производных валентный угол азота больше и достигает значений, характерных для кислорода. Очевидно малый валентный угол электроотрицательного элемента способствует циклизации и препятствует образованию длинных цепей. Отсюда следует вывод не только о значении стерических факторов, но и о том, что кислородсодержащие неорганические полимерные цепи способны достигать высокой степени полимеризации.

Величина угла связи электроотрицательного элемента также определяет число атомов в неорганическом гетероцикле. Например, сравнивая известные в настоящее время гетероциклы кремния, образованные путем чередования кремния с кислородом, азотом и серой:



(подчеркнуты циклы, которые образуются легче), можно прийти к выводу, что при переходе от кислородсодержащих к азот- и серусодержащим циклическим соединениям кремния тенденция к образованию более низкомолекулярных циклов растет одновременно с уменьшением валентного угла электроотрицательного элемента.

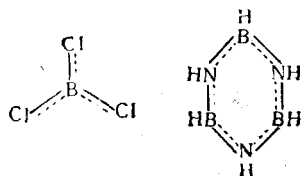
Рассмотрим теперь гибридизацию более электроположительных элементов, чем углерод.

Атомы элементов третьей группы Периодической системы (главная подгруппа): бор, алюминий, галлий, индий, таллий, характеризуются в своих соединениях гибридизацией sp^2 и sp^3 . Последняя гибридизация наблюдается при образовании дополнительной координационной связи.

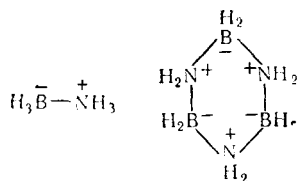
Гибридизация sp^2 характерна, в частности, для бора. Она определяет плоское расположение связей под углом 120° . Это объясняет плоское строение таких молекул, как $B(CH_3)_3$, BF_3 , BCl_3 и сравнительно легкую способность образовывать плоские гетероциклы B_3N_3 и B_3O_3 .

У элементов третьей группы остается свободная p -орбита, которая может получить неподеленную пару электронов. В случае бора, это может протекать двумя путями:

1. Внутримолекулярной делокализацией неподеленных пар электронов атома элемента, связанного с бором (образование дополнительных π -связей между бором и связанным с ним элементом).



2. Образованием координационных мономерных и циклических соединений бора (осуществление гибридизации sp^3 с образованием дополнительной σ -связи между бором и связанным с ним элементом)



В этом случае связи бора направлены тетраэдрически, как у атомов углерода.

Подходящим валентным углом бора (120°) и возможностью использования его свободной p -орбиты можно, по-видимому, объяснить то обстоятельство, что во всех реакциях наблюдается образование только 6-членных циклов B_3N_3 и B_3O_3 .

Образование 8-членного цикла B_4N_4 ³² или линейной цепи $B-N-B-N$ (с невысокой степенью полимеризации)³³ наблюдается только в том случае, когда образование 6-членного гетероцикла стерически затруднено.

У алюминия, галлия, индия и таллия тенденция использования свободной p -орбиты еще больше, чем у бора, что приводит к образованию соединений с координационным числом 4 и даже 6 (поскольку эти

элементы располагают возможностью использования d -орбит). Это приводит, в частности, к образованию координационных циклов и полимерных цепей алюминия, галлия и т. д.

Элементы четвертой группы Периодической системы обладают четырьмя электронами в валентной электронной оболочке. В химических соединениях углерода возможны три типа гибридизации:

sp^3 — 4 σ -связи(тетраэдрическое направление)

sp^2 — 3 σ -связи(треугольное направление) + π -связь

sp — 2 σ -связи(линейное направление) + 2 π -связи

Углерод не обладает d -орбитами. Отсюда следует, что в любом гибридном состоянии атом углерода использует все свои валентные электроны и орбиты, т. е. у углерода нет ни неподеленных пар электронов, ни свободных орбит.

Остальные элементы главной подгруппы четвертой группы Периодической системы: кремний, германий, олово, свинец (в четырехвалентном состоянии) обладают свободными d -орбитами. Четыре валентных электрона участвуют, как правило, в sp^3 -гибридизации, причем d -орбиты остаются свободными. Поэтому структура большинства соединений этих элементов представляет собой несколько соединенных тетраэдров. Тенденция к образованию P_{π} -связей у этих элементов весьма незначительна и поэтому элементы Si, Ge, Sn, Pb не образуют устойчивых мономерных соединений с двойными связями типа Si=O, Ge=O, Sn=O, Pb=O. Для этих элементов гибридные состояния sp и sp^2 нехарактерны и они всегда переходят в гибридное состояние sp^3 . Это имеет особое значение для химии неорганических циклов и полимеров с неорганическими цепями молекул, так как благодаря неустойчивости гибридных состояний sp и sp^2 производные кремния, германия, олова и свинца, которые по составу должны были бы содержать кратные связи, полимеризуются с образованием циклов или полимерных цепей разных структур. Например, все соединения общей формулы R_2SiO , R_2SiNR' и R_2SiS полимеризуются с образованием циклических или полимерных структур^{1-3, 18}.

Наличие пяти свободных d -орбит кремния принципиально позволило бы образование еще пяти координационных связей за счет их заполнения неподеленными электронными парами другого элемента, однако стерически это почти невозможно. К. ч. кремния достигает 6 в анионе $[SiF_6]^{2-}$ и в некоторых комплексных соединениях SiF_4 с аминами, что становится возможным благодаря малому размеру атомов фтора. С увеличением размеров лиганда к. ч. кремния уменьшается; ион $[SiCl_6]^{2-}$ неустойчив, а подобный ион с бромом вообще не образуется.

По отношению к кислороду кремний обычно обладает к. ч.=4, но известно несколько примеров, когда кремний связан с шестью атомами кислорода, например в ацетилацетонатном комплексе³⁴. Кремний с к. ч.=5 образуется в промежуточном комплексе ряда химических реакций³⁵. Это имеет особое значение для химии неорганических циклов и полимеров на основе кремния, так как такие промежуточные комплексы появляются в реакциях раскрытия, теломеризации и полимеризации циклов как электрофильными, так и нуклеофильными реагентами^{3, 18}.

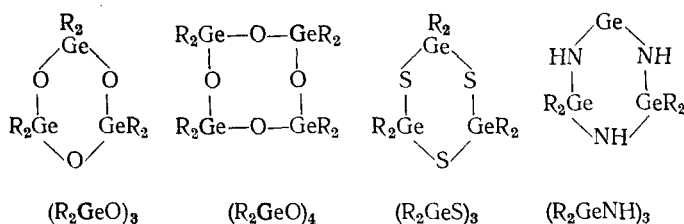
Присутствие свободных d -орбит у атома кремния вызывает внутримолекулярную делокализацию неподеленных пар электронов от связанных с кремнием атомов кислорода, азота, хлора. Это приводит к появ-

лению двоевязности между такими элементами, как Si—O, Si—N и Si—Cl. В химии неорганических циклов и полимерных цепей это играет определенную роль и является, вероятно, одним из факторов, влияющих на термическую устойчивость этих соединений.

Подобные выводы можно сделать и по отношению к германию, олову и свинцу.

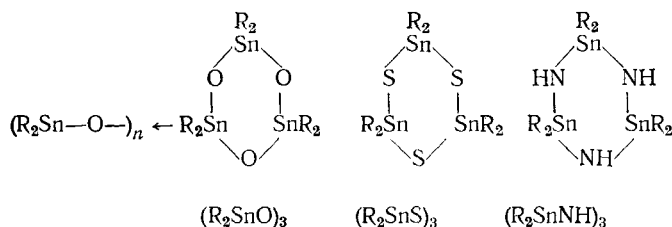
Соединения германия типа R_2GeO , R_2GeNR' и R_2GeS не являются мономерами.

Описаны циклические и полимерные диорганогермоксаны³⁶ и тримерные органогерматаны $[R_2GeS]_3$ ³⁷. Интересно отметить, что молекулярный вес R_2GeNH ($R=C_2H_5$) оказался близок к тримеру³⁸, что указывает на циклическое строение

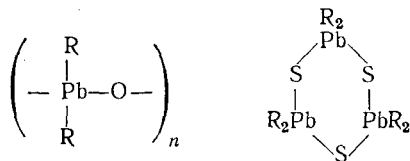


Молекулярный вес полимера $(R_2GeO)_n$ ³⁶ не указан.

Производные олова типа R_2SnO , R_2SnS и R_2SnNR' также полимерны. Кислородпроизводные соединения олова описаны как линейные полимеры³⁹ и как циклические тримеры⁴⁰. Серусодержащие производные⁴¹ и азотсодержащие производные⁴² — циклические тримеры

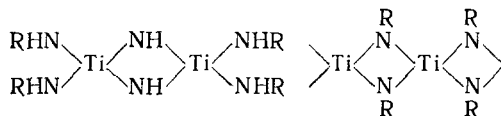


Производные свинца, типа R_2PbO , R_2PbS и R_2PbNR' мало изучены. Кислородпроизводные описаны как линейные полимеры³⁹, а серапроизводные имеют утроенный молекулярный вес⁴³, что указывает на циклическое строение



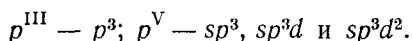
Титан, цирконий и гафний являются переходными элементами четвертой группы и в их электронном строении d -орбиты играют большую роль. Для этих элементов характерно значение к. ч.=6, а в случае Zr и Hf достигает даже к. ч.=8. Поэтому химия полимерных соединений с неорганическими цепями молекул этих элементов принимает другой вид, а моноциклические соединения из этих элементов, как правило, не образуются. Здесь преобладают координационные полимеры. Титан, у которого к. ч.=4 и 6, обладает большими возможностями

образовывать циклы и полимеры. Недавно были описаны ⁴⁴ соединения типа:

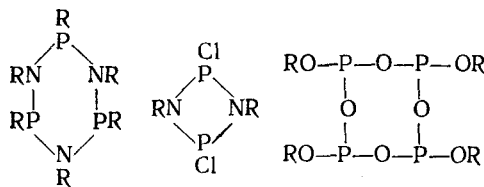


напоминающие соединения кремния с аналогичным строением. Когда у титана к. ч. = 6, он образует полициклические координационные соединения.

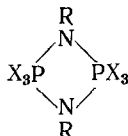
Элементы пятой группы Периодической системы имеют пять валентных электронов. Их валентность переменная и, в зависимости от распределения валентных электронов по орбитам, может быть равной трем или пяти. В случае фосфора, мышьяка и сурьмы возможны следующие гибридные состояния:



Гибридное состояние p^3 играет небольшую роль в химии неорганических циклов и полимеров. Известны лишь несколько циклов с трехвалентным фосфором ^{43,45,46}

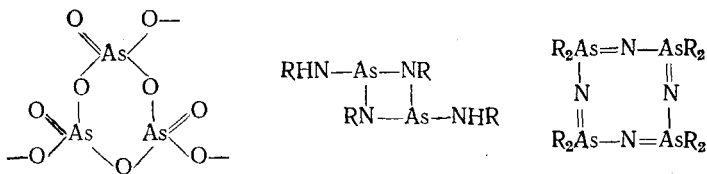


Гибридное состояние sp^3d также редко встречается в химии фосфора, и известны лишь несколько циклических соединений такого типа ^{47,48}

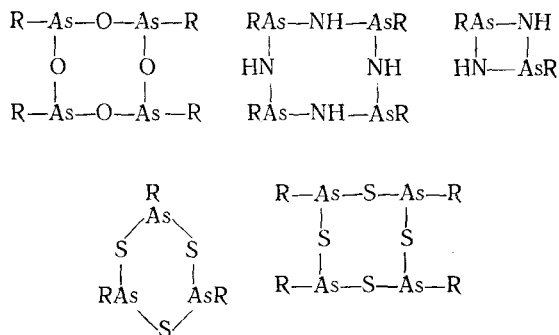


Самое характерное гибридное состояние фосфора — sp^3 , которому соответствует тетраэдрическое направление связей фосфора ⁴⁹. Это гибридное состояние встречается во всех полимерных и циклических соединениях фосфора: в метафосфатах ^{49, 50}, фосфонитрилпроизводных ^{51, 52, 53} и в соединениях фосфора с серой ⁵⁴. Следует отметить, что фосфор легко образует как циклические, так и линейные полимерные высокомолекулярные цепи.

В своих соединениях мышьяк также проявляет в большинстве случаев гибридное состояние p^3 (трехвалентный мышьяк) и sp^3 (пятивалентный мышьяк). Описано несколько циклических соединений мышьяка ^{55, 56, 57} и высокомолекулярные полиарсенаты ⁴:



Известны также соединения типа $RAsO$, $RAsNR'$ и $RAsS$. Их молекулярные веса соответствуют не мономерным формам: соединения $RAsO$ ⁵⁸ и $RAsNH$ ⁵⁹ — тетрамеры, а $RAsS$ — тримеры⁵⁸ и тетрамеры⁶⁰, что соответствует следующим циклическим соединениям^{61,62}:

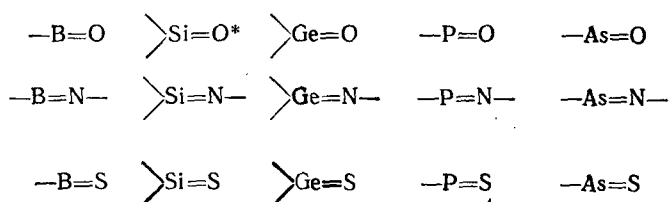


Элементы шестой группы Периодической системы обладают шестью валентными электронами и проявляют валентность 2, 4 и 6. Двухвалентные сера и селен участвуют в неорганических циклах и полимерах в качестве электроотрицательного элемента. Как электроположительные компоненты сера и селен входят в неорганические циклы и полимерные цепи в четырехвалентном или шестивалентном состоянии соответственно с гибридизацией p^3 (или sp^2) и sp^3 . В настоящее время известны также и циклические соединения серы с кислородом (например $(SO_3)_x$ ⁶³) и азотом^{64,65}. Рассмотренные непреходные элементы могут быть разделены на следующие типы: элементы, которые после гибридизации не имеют ни свободных орбит, ни неподеленных пар электронов (углерод); элементы, которые после гибридизации имеют неподеленные пары электронов (азот, кислород); элементы, которые после гибридизации имеют свободные орбиты [бор, алюминий (p -орбиты), кремний, германий (d -орбиты)]; элементы, которые после гибридизации имеют и неподеленные пары электронов и свободные орбиты (фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур).

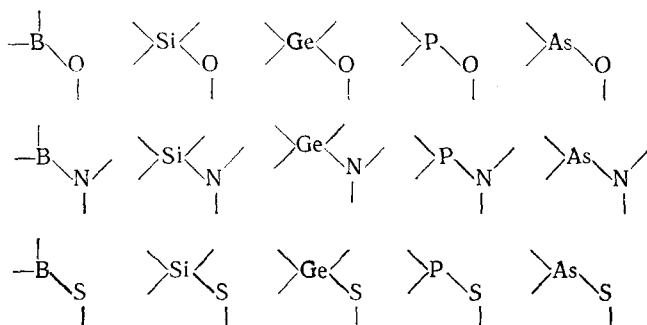
Все переходные элементы имеют свободные орбиты, поэтому они проявляют тенденцию образовывать главным образом координационные циклы и полимеры.

Как следует из этой классификации, углерод отличается от всех других элементов (кроме водорода) тем, что он не обладает ни свободными орбитами, ни неподеленными парами электронов. Наряду с электроотрицательностью, это свойство объясняет особую устойчивость гомоцепных структур с $C-C$ -связями. Гомоциклы и гомоцепи других элементов, имеющих электроотрицательность, близкую к углероду (например, сера и селен), из-за наличия неподеленных пар электронов или свободных орбит легко вступают в разные реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами; поэтому их реакционная способность больше, чем у углеродных цепей.

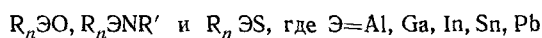
Как следует из указанных примеров, каждый элемент входит в состав неорганического цикла или полимерной цепи в самом устойчивом и характерном для него гибридном состоянии. Этим объясняется неустойчивость кратных связей некоторых элементов с кислородом, азотом и серой. До сих пор не получено ни одного соединения, содержащего одну из следующих кратных связей:



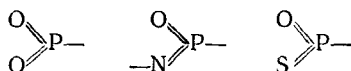
При таких связях бор, фосфор (III) и мышьяк (III) имели бы гибридное состояние sp или p^2 , что нехарактерно для них. Кремний и германий также имели бы нехарактерное для них гибридное состояние sp^2 . Поэтому, такие мономерные соединения с кратными связями, если и образуются, то, вероятно, они лабильны и, следовательно, их трудно выделить. Во всех реакциях, в которых можно было бы ожидать образование мономеров с такими связями, всегда получаются только циклические или полимерные соединения со следующими структурными единицами:



В таких группах каждый элемент осуществляет свою устойчивую гибридизацию: бор — sp^2 , кремний — sp^3 , германий — sp^3 , фосфор (III) — p^3 , мышьяк (III) — p^3 . Поэтому, многие соединения, которые в начальном периоде развития элементоорганической химии считались мономерами, при дальнейшем исследовании оказались циклическими или полимерными соединениями. И сейчас в литературе описано достаточно много соединений, которые считаются мономерами с двойными связями указанного выше типа (в частности, в химии фосфора, мышьяка и сурьмы), но строение этих соединений не было изучено и в действительности они, вероятно, являются циклическими или полимерными соединениями. То же самое можно ожидать в случае соединений типа



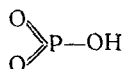
Электронная гибридизация помогает объяснить также неустойчивость группировок



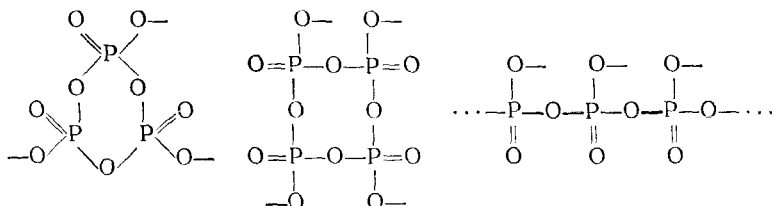
в которых атомы фосфора имеют гибридное состояние sp^2 , не характерное для него. Полимеризацией таких мономеров фосфор осуществляет гибри-

* При масс-спектрографическом исследовании полиорганосилоксанов⁶⁶ были обнаружены частицы $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$. Они образуются при деполимеризации полиорганосилоксанов, но не могут существовать сколько-нибудь длительное время.

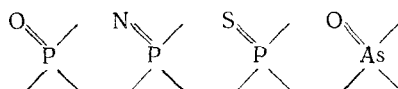
дизацию sp^3 , более устойчивую, характерную для его пятивалентного состояния. Поэтому, например, метафосфорная кислота и ее соли не существуют в мономерной форме:



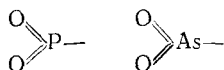
а только в виде циклических или линейных полимеров:



На основе гибридизации можно понять, почему другие соединения, содержащие те же кратные связи $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}=\text{N}$, $\text{P}=\text{S}$ (а также $\text{As}=\text{O}$, $\text{As}=\text{N}-$, $\text{As}=\text{S}$), не полимеризуются. Это происходит в тех соединениях, в которых атом фосфора (V) или мышьяка (V) имеет гибридное состояние, самое характерное для них (sp^3). Соединения, содержащие группировки:

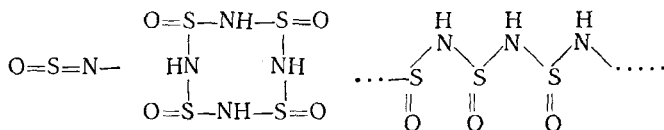


не полимеризуются, так как это привело бы к менее устойчивым гибридным состояниям sp^3d . Вероятно, по этой же причине соединения, содержащие группировки:



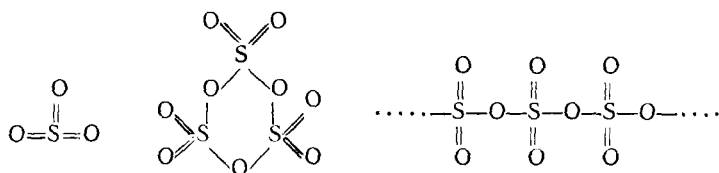
полимеризуются только за счет одной из двойных связей, причем осуществляется гибридное состояние sp^3 .

В случае серы и селена, способных проявлять разные гибридизации при определенном валентном состоянии, могут существовать как мономерные соединения с кратными связями, так и соответствующие циклические и полимерные аналоги. Например, для четырехвалентной серы известны следующие соединения⁶⁵:



несмотря на то, что гибридное состояние серы в мономере и в полимерах разное.

В случае шестивалентной серы, гибридное состояние sp^3 более устойчиво, чем гибридное состояние sp^2 , поэтому трехокись серы полимеризуется с образованием циклического тримера и линейного полимера⁶³:



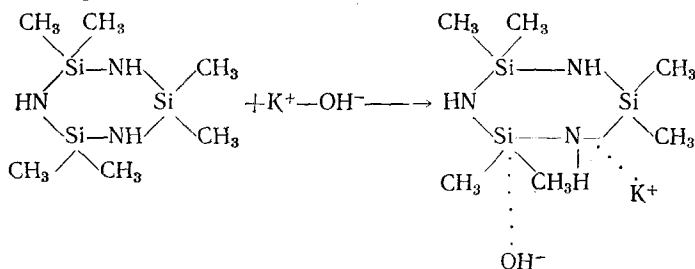
Устойчивость гибридного состояния sp^3 шестивалентной серы объясняет, почему сульфоны R_2SO_2 не полимеризуются, несмотря на то, что содержат две двойные связи в молекуле.

На основе рассмотренных выше соображений можно сделать некоторые выводы о путях получения неорганических циклов и полимеров с неорганическими главными цепями молекул, обрамленными органическими и элементоорганическими группами. По нашему мнению, важнейшим направлением синтеза полимеров с неорганическими главными цепями молекул является такое, которое обеспечивает образование цепей молекул, построенных из атомов двух или более элементов, чередующихся в главной цепи. При выборе элементов для построения цепей больших молекул необходимо учитывать, какой тип гибридизации является для этих элементов наиболее устойчивым, а также электроотрицательность элементов, образующих цепь. Чередование элементов в цепи молекулы должно подбираться так, чтобы один элемент был более электроотрицательный, а другой — менее электроотрицательный, чем углерод. В этом случае различие в электроотрицательности элементов приводит к полярному типу связей взаимосвязанных элементов А—В (или к ее частичному ионному характеру), что увеличивает энергию связей (Dp_{AB}) по сравнению с гипотетической чистой ковалентной связью ($Dnp_A + Dnp_B$) в соответствии с формулой

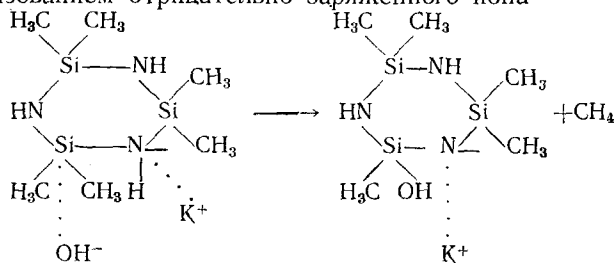
$$Dp_{AB} = Dnp_A + Dnp_B + 23,06 (X_A - X_B)^2$$

где Dp_{AB} — энергия полярной связи АВ; Dnp_A , Dnp_B — «неполярный вклад» соответственно элементов А и В в энергию связи; X_A , X_B — электроотрицательности элементов А и В по шкале Полинга.

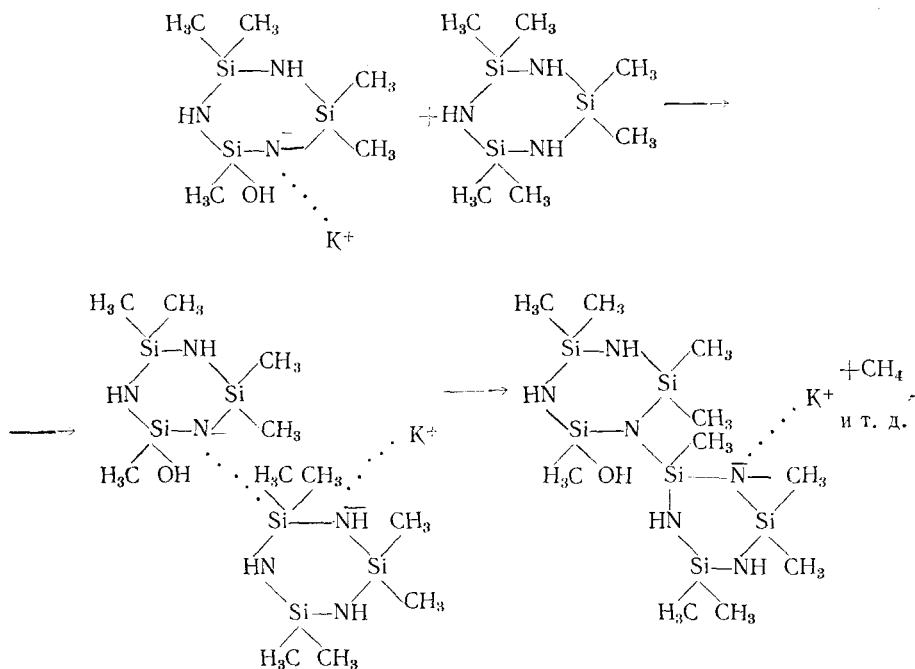
В качестве примеров, иллюстрирующих изложенные выше положения, может служить синтез полимеров с кремний-азотными связями, полученных в последнее время каталитической полимеризацией диметилциклосилазанов⁶⁷. Полимеризация этих циклов при помощи каталитических количеств щелочи проходит не с разрывом цикла, как это имеет место в случае щелочной полимеризации диметилциклосилоксанов, а с отрывом метильной группы от атома кремния и водорода от азота с образованием метана по схеме:



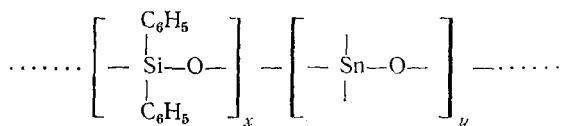
В образующемся переходном комплексе в результате перераспределения электронной плотности ослабляется одна из связей Si—C и отщепляется метан с образованием отрицательно заряженного иона



Дальнейший процесс протекает через координацию ионов циклосилазанов по реакции:



Ряд полимеров получен с цепями молекул, включающих наряду с Si—O-связями также и Sn—O-связи. Такие полимеры получены из динатриевой соли дифенилдигидроксисилана и хлористого олова⁶⁸. Эти оловокремнийорганические полимеры имеют следующее строение:



Аналогичным образом получены органооловосилоксановые олигомеры из дифункциональных оловоорганических мономеров и натриевых солей диалкил(арил)дигидроксисиланов⁶⁹, а поликонденсацией диметилдиэтоксисилана с диацетатом олова и с ди(изобутил)диацетоксиоловом получены полиорганоловосилоксаны⁷⁰.

В литературе⁷¹ указано также на возможность синтеза полиорганоловосилоксанов линейной структуры путем поликонденсации диалкоксипроизводных олова с кремнийорганическими гидроксилпроизводными соединениями.

При образовании главных цепей больших молекул непреодолимым препятствием могут стать стерические трудности. Тогда, даже при соблюдении характерного для взятых элементов гибридного состояния и правильном выборе электроотрицательности элементов, образовать главную цепь большой молекулы не удастся. Это указывает на то, что при выборе направлений синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул следует учитывать все рассмотренные выше факторы.

В данной статье сделана попытка оценить способность различных элементов образовывать цепи больших молекул и высказаны общие соображения о направлениях синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул. Авторы не претендуют на полноту изложения рассматриваемой проблемы, но надеются, что статья принесет пользу тем, кто работает в области синтеза и исследования элементоорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Химия и технология полимеров, **4**, 26 (1960).
2. К. А. Андрианов, J. Polym. Sci., **52**, 257 (1961).
3. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, М., 1962.
4. F. G. A. Stone, W. A. G. Graham, Inorganic Polymers, Academic Press, London, 1962.
5. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **28**, 903 (1959).
6. W. N. Lipscomb, Boron hydrides, Benjamin Ins., New York, 1963.
7. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, Third Edition, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
8. T. L. Cottrell, The Strengths of the Chemical Bonds, Butterworth Sci. Publ., London, 1958.
9. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4123 (1953).
10. R. Schwarz, C. Danders, Chem. Ber., **80**, 444 (1947).
11. M. Schmeisser, Silicium-Schwefel-Phosphate, IVPAC-Colloquium Münster, 1954, Verlag Chemie, Weinheim, 1955.
12. A. Besson, L. Fournier, C. r., **151**, 1055 (1910).
13. A. Stock, P. Stiebeler, F. Zeidler, Ber., **56**, 1695 (1934).
14. H. Gilman, R. A. Tomasi, Chem. and Ind., **1963**, 954.
15. E. Wiberg, M. Van Ghemen, G. Müller-Schiedmayer, Angew. Chem., **75**, 814 (1963).
16. J. Haiduc, Introducere in chimia ciclurilor anorganice (Введение в химию неорганических циклов), Editura Academiei RPR, Bucuresti, 1960 (на рум. яз.).
17. И. Хайдук, ЖОХ, **30**, 1395 (1960).
18. К. А. Андрианов, И. Хайдук, Л. М. Хананашвили, Усп. химии, **32**, 539 (1963).
19. M. F. Lappert, G. J. Leigh, Developments in Inorganic Polymer Chemistry, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1962.
20. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **31**, 398 (1962).
21. J. A. Ibers, Nature, **197**, 686 (1963).
22. S. H. Bauer, J. Beach, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1394 (1940).
23. H. Steinfink, B. Post, I. Fankuchen, Acta Crystall., **8**, 420 (1955).
24. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1962**, 1721.
25. R. Hazekamp, T. Michelsen, A. Vis, Acta Crystall., **15**, 539 (1962).
26. M. W. Dongill, J. Chem. Soc., **1961**, 5471.
27. A. Carron, J. Donolme, Acta Crystall., **14**, 548 (1961).
28. A. S. Cooper, W. L. Bond, S. C. Abrahams, Acta Crystall., **14**, 1006 (1961).
29. M. Yokoi, T. Nomura, K. Yamasaki, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4484 (1955).
30. З. В. Звонкова, Кристаллография, **3**, 564 (1958).
31. P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., **1962**, 300.
32. H. S. Turner, R. J. Warne, Proc. Chem. Soc., **1962**, 69.
33. J. E. Burch, W. Gerrard, E. F. Mooney, J. Chem. Soc., **1962**, 2200.
34. S. K. Dhar, I. Doron, S. Kirschners, J. Am. Chem. Soc., **80**, 753 (1958).
35. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths Sci. Publ., London, 1960.
36. W. Metlesics, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3324 (1960).
37. M. P. Brown, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4166 (1960).
38. E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1663 (1932).
39. J. A. Brydson, Plastics, **22**, 384 (1957).
40. D. L. Alleston, A. G. Davies, B. N. Figgis, Angew. Chem., **73**, 683 (1961).
41. M. Schmidt, H. J. Dersin, H. Schumann, Chem. Ber., **95**, 1428 (1962).
42. K. Jones, M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., **1962**, 358.
43. E. W. Abel, G. Willey, Там же, **1962**, 308.
44. D. C. Bradley, E. G. Torible, Canad. J. Chem., **41**, 134 (1963).
45. A. Michaelis, G. Schröter, Ber., **27**, 2190 (1894).
46. R. Schwarz, H. Genlen, Chem. Ber., **90**, 952 (1957).
47. И. Н. Жмурова, А. В. Кирсанов, ЖОХ, **30**, 3044 (1960).

48. A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock, H. T. Searle, J. Chem. Soc., **1961**, 1825.
49. Ван Везер, Фосфор и его соединения, т. I, пер. с англ. ИЛ, М., 1962.
50. E. Thilo, Naturwiss., **46**, 367 (1958).
51. R. A. Schaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, Chem. Revs., **62**, 247 (1962).
52. И. А. Грибова, У Бань-юань, Усп. химии, **30**, 3 (1961).
53. В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, Полифосфазены, Изд. АН СССР, М., 1962.
54. E. Fluck, R. M. Reinisch, Chem. Ber., **95**, 1388 (1961).
55. J. Grunze, K. Dostal, E. Thilo, Ztschr. anorg. allg. Chem., **302**, 221 (1959).
56. H. J. Vetter, H. Strametz, H. Nöth, Angew. Chem., **75**, 417 (1963).
57. W. T. Reichle, Tetrahedron Letters, **1962**, No 2, 51.
58. F. F. Blicke, F. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3480 (1929).
59. W. Ipatiew, G. Razuwajew, V. Stromsky, Ber., **62**, 598 (1929).
60. F. F. Blicke, F. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2946 (1930).
61. J. Haiduc, J. Chem. Educ., **38**, 134 (1961).
62. И. Хайдук, Ж. структ. химии, **2**, 374 (1961).
63. R. Westrik, C. H. MacGilavry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., **60**, 794 (1941).
64. M. Becke-Goehring, Angew. Chem., **73**, 589 (1961).
65. M. Becke-Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Academie Verlag, Berlin, 1956.
66. К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов, ДАН, **82**, 909 (1952).
67. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомол. соед., **4**, 1060 (1962).
68. E. Hornbaker, F. Konrad, J. Org. Chem., **24**, 1858 (1959).
69. E. R. Bartholomew, G. R. Eycamp, W. E. Gibbs, Rubber Chem. and Technol., **32**, 1623 (1959).
70. F. Henglein, R. Lang, L. Schmaek, Makromolek. Chemie, **22**, 103 (1957).
71. З. Н. Нудельман, А. В. Свиридова, А. С. Новиков, Высокомол. соед., **3**, 841 (1961).

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова