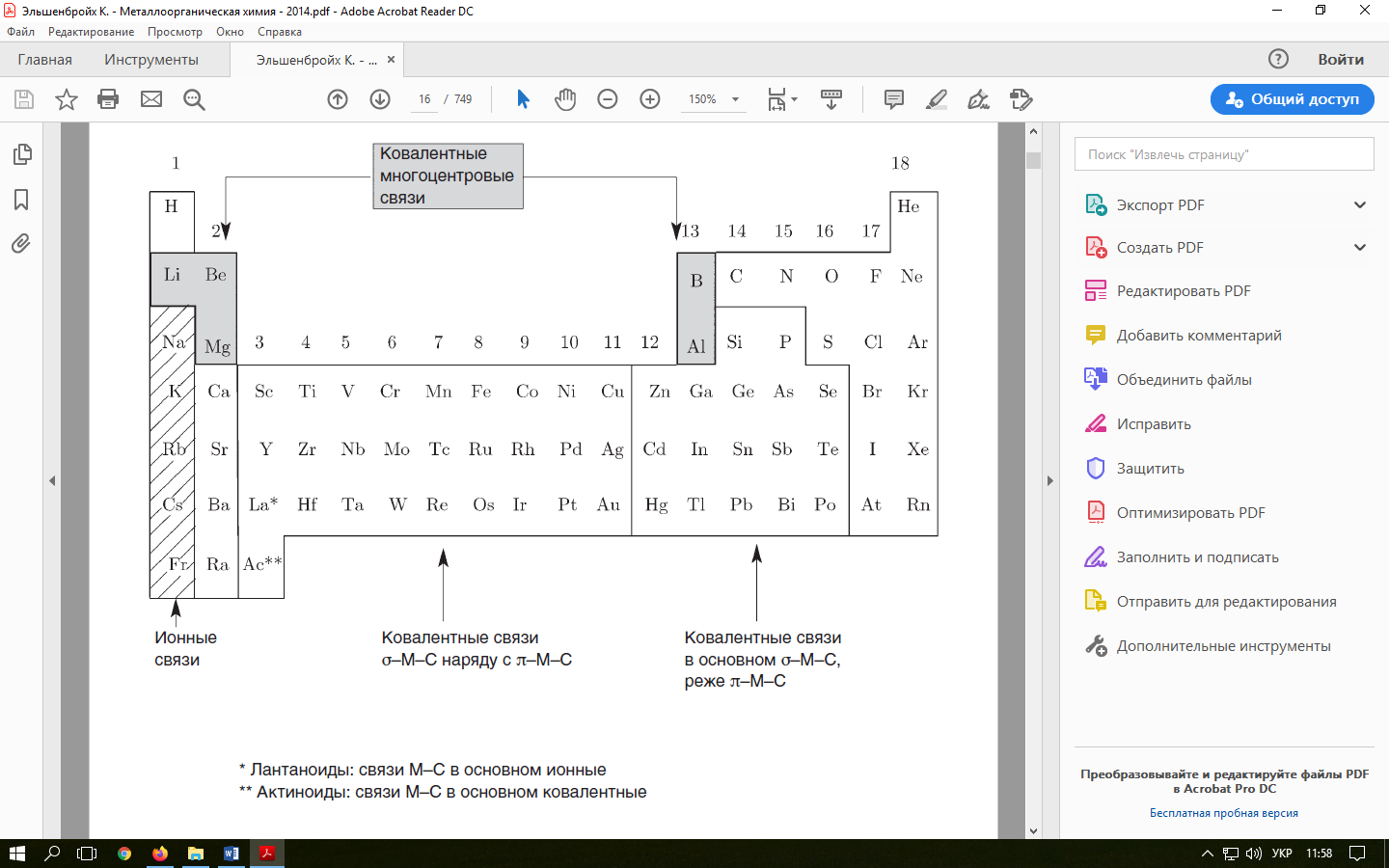
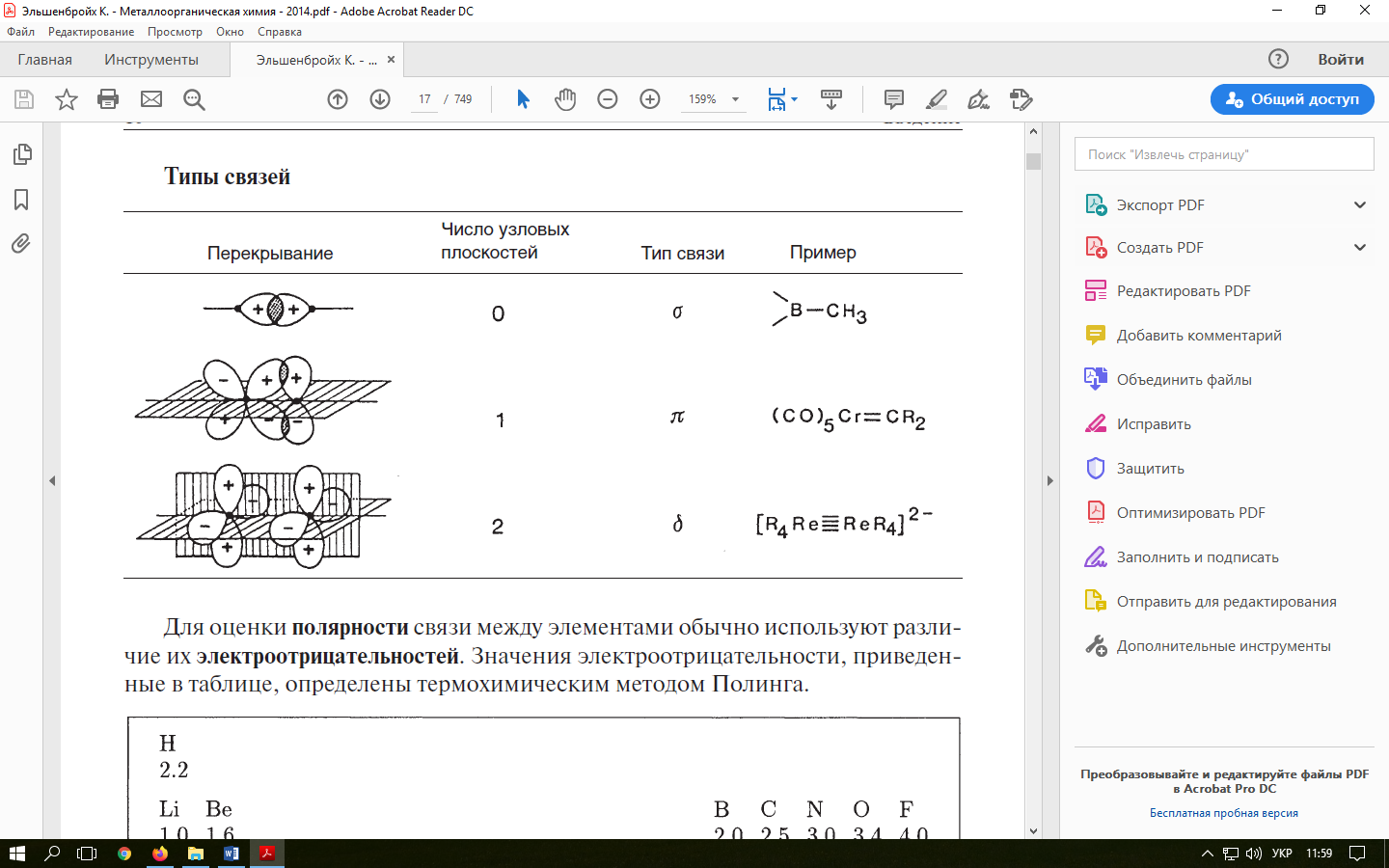
**Тема: Класифікація та номенклатура елементоорганічних сполук**

1. Класифікація елементоорганічних сполук за характером зв’язку метал (неметал)-карбон.
2. Класифікація елементоорганічних сполук в залежності від природи елементу.
3. Номенклатура елементоорганічних сполук.

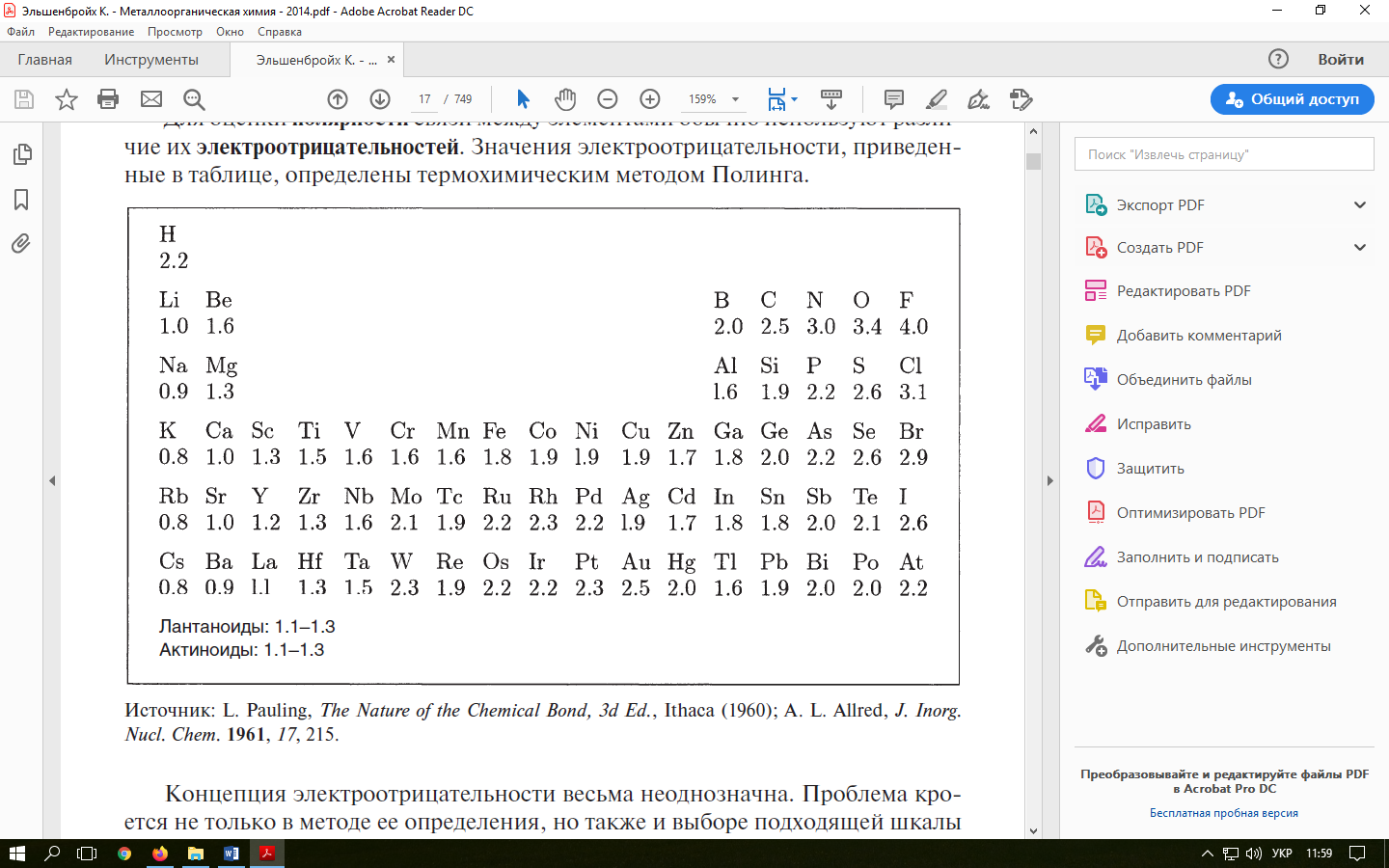
Удобная классификация элементоорганических соединений основана на характере связи М–С (где М означает металл, либо неметалл):



Благодаря близкой электроотрицательности углерода EN(С) и водорода EN(Н) разделение элементоорганических соединений на ионные и ковалентные имеет сильное сходство с аналогичной классификацией гидридов.



Для оценки **полярности** связи между элементами обычно используют различие их **электроотрицательностей**. Значения электроотрицательности, приведенные в таблице, определены термохимическим методом Полинга.



Концепция электроотрицательности весьма неоднозначна. Проблема кроется не только в методе ее определения, но также и выборе подходящей шкалы для конкретной рассматриваемой проблемы. Есть несколько аспектов концепции электроотрицательности, важных для элементоорганической химии.

• В отличие от гидридов элементов для соединений со связью элемент–углерод необходимо учитывать, что электроотрицательность углерода EN(C) зависит от **гибридизации атома**. Так как s-электроны испытывают большее притяжение к ядру, чем p-электроны, EN(C) возрастает с увеличением s-характера гибридной орбитали: EN(Csp3) = 2,5 для sp3-гибридизованного атома углерода, EN(Csp2) = 2,7 (сравнимо с электроотрицательностью атома серы), EN(Csp) = 3,29 (сравнимо с электроотрицательностью атома хлора). Это изменение кореллирует с возрастающей CH-кислотностью (C2H6<С2H4<<C2H2) и позволяет предположить, что полярность связи M–C в алкинильных комплексах металлов (см. разд. 14.1) значительно выше по сравнению с алкильными комплексами.

• Электроотрицательность элемента увеличивается с возрастанием его **степени окисления**. Эта зависимость неодинаково оценивается различными шкалами. Например, EN(TiI, TiIII) = 1,62, 2,04 (*Pauling*) и 0.99, 2.55 (*Sanderson*).

• Похожая ситуация наблюдается для зависимости электроотрицательности атома от связанных с ним заместителей, которые могут индуцировать частичный положительный или отрицательный заряд. Этот явление привело к необходимости введения термина **электроотрицательности группы** ENG (*Bratsch*, 1985). Например, ENG(CH3) = 2,31, ENG(CF3) = 3,47. Другой пример — различная электроотрицательность групп Et3Ge и Cl3Ge, которая приводит к обращению полярности связи Ge–H. В химии переходных металлов фрагменты LnM можно рассматривать аналогичным образом: электроотрицательность EN(LnM) будет возрастать с уменьшением π-донорного и возрастанием π-акцепторного характера лигандов L.

• В 1934 г. Малликен (*Mulliken*) предложил новую шкалу, в которой он попытался связать электроотрицательность со свойствами отдельного атома: EN = (IPx + EAx)/2 (где IPx — потенциал ионизации, а EAx — сродство к электрону атома в **валентном состоянии** X). Хотя этот подход казался интуитивно верным, проблема новой шкалы заключалась в определении характеристик валентного состояния, которое не является основным состоянием изолированного атома и, следовательно, не может быть напрямую исследовано спектроскопией. Вместо этого, валентное состояние можно представить средневзвешенным набором нескольких стационарных состояний (*Bratsch*, 1988). Несмотря на эти трудности, значение шкалы Малликена возрастает в последнее время в связи с тем, что все больше надежных величин EA можно получить с помощью современных экспериментальных методов.

• Более удачной концепцией, основанной на изначальном определении Малликена, оказалась **орбитальная электроотрицательность** (*Hinze*, *Jaff e*, 1963, 1996), которая определяется как ENi = –(δ*E*/δ*n*i) = (δ*E*/*q*i), где *n*i — заселенность орбитали, *q*i — заряд атомной орбитали *i*, а *E* — энергия атома в данном валентном состоянии. Значение ENi имеет размерность электрического

потенциала атомной орбитали *i* по отношению к электрону до образования связи. Это находится в соответствии с определением электроотрицательности по Полингу (ENP) как силы, с которой атом в молекуле притягивает к себе электроны связи. Тот факт, что атом в общем случае имеет несколько валентных орбиталей, приводит к нескольким (различным) значениям ENi. Однако это ≪усложнение≫ концепции хорошо отражает реальность, что было показано на примере некоторых соединений фосфора, мышьяка и сурьмы (*Michl*, 1989). Для интерпретации УФ и МСД спектров гетероаренов C5H5X (X = P, As, Sb) — гомологов пиридина C5H5N требовалось предположить, что возмущение ароматической системы вызвано *π-акцепторным* эффектом атомов P, As и Sb. Это привело исследователей к заключению, что электроотрицательность p-орбиталей этих элементов выше, чем у углерода, в отличие от значений, приведенных в различных EN-шкалах. Такое мнимое противоречие можно легко устранить, если предположить, что атом фосфора является σ-донором электронов по отношению к углероду. В этом случае уменьшение экранирования заряда ядра понижает энергию p-орбитали фосфора и соответственно увеличивает ее электроотрицательность.

Обсуждая применение концепции электроотрицательности в элементо- органической химии, нужно рассматривать отдельно соединения переходных и непереходных элементов. Для химии **s**- и **p**-**элементов** качественное описание связи, основанное на значениях EN образующих ее атомов, вполне приемлемо. Однако при этом должна использоваться суммарная электроотрицательность органической группы, поскольку EN атома углерода может колебаться в очень широких пределах в зависимости от гибридизации и природы заместителей. Кроме того, необходимо различать σ- и π-электроотрицательность. Применение концепции электроотрицательности для **d-** и **f-элементов** гораздо более ограниченно. Лимитирующим фактором является малое отличие значений EN для различных переходных металлов, и особенно для лантаноидов и актиноидов. Более того, в этом случае абсолютно необходимо использовать электроотрицательность группы вместо электроотрицательности атома, поскольку на характер связи в комплексах переходных металлов исключительно сильно влияют свойства фрагмента L*n*M. Подходящий пример можно взять из координационной химии: потенциал окисления *E*°[L*n*Co(III/II)] в зависимости от природы лигандов изменяется от –0.80 В (L = CN–) до +1.83 В (L = H2O). Было бы совершенно неуместным и непрактичным объяснять эти значения исходя из электроотрицательности изолированного атома кобальта.

Ограничения концепции электроотрицательности в ее первоначальном виде для элементоорганических соединений можно также продемонстрировать при сравнении пары аналогичных производных непереходного и переходного элементов. Бериллоцен (C5H5)2Be чрезвычайно чувствителен к влаге и воздуху, в то время как ферроцен (C5H5)2Fe совершенно инертен, хотя электроотрицательность центральных атомов (по Полингу) очень близка ENP(Be) = 1.6, ENP(Fe) = 1.8.

Суммируя вышесказанное, можно утверждать, что химия соединений непереходных элементов определяется группой, к которой принадлежит элемент, в то время как химия комплексов переходных металлов больше зависит

от природы связанных с ним лигандов.

ЭОС по характеру элемент-углеродной связи могут сильно различаться. Это зависит, прежде всего, от природы самого элемента, его степени окисления в ЭОС, а также от природы органической группы, связанной с атомом элемента. В зависимости от природы элемента ЭОС можно разделить на две большие и различающиеся между собой группы – производные непереходных и переходных элементов.

К непереходным элементам относятся *s*- и *р*-элементы. На образование элемент-углеродной связи Э–С эти элементы предоставляют только внешние *s*- и *р*-орбитали. Химическая связь Э–С – двухэлектронная и двухцентровая σ-связь. К непереходным элементам относятся также *d-* и *f*-элементы с заполненными валентными соответственно *d-* и *f*-подуровнями, когда орбитали этих подуровней не участвуют в образовании связи Э–С. К таким элементам относятся, например, цинк, кадмий и ртуть. В отличие от последних, элементы медь, серебро и золото, хотя и имеют полностью заполненный *d*-подуровень предвнешнего слоя, способны переходить в возбужденное состояние: *(n-1)d10nsl* → *(n—l)d 9ns1np1.* У возбужденных атомов имеются неспаренные *d*-электроны, которые могут участвовать в образовании связей. Эти элементы в своих соединениях проявляют переменную валентность и относятся к переходным.

К группе переходных элементов относятся *d-* и *f*-элементы с незаполненными соответствующими валентными *d-* и *f*-подуровнями. Электроны этих подуровней могут участвовать в образовании химических связей. Наличие свободных орбиталей в *d*- и *f*-подуровнях переходных элементов

оказывает существенное влияние на характер σ-связей Э–С, возникающих за счет электронов внешней оболочки. Как правило, эти σ-связи непрочны. Поэтому ЭОС переходных элементов с σ-связями менее характерны и менее устойчивы, чем ЭОС непереходных элементов. Зато большинство переходных элементов способно образовывать многоэлектронные металл-углеродные связи за счет π-орбиталей атомов углерода. Возникающие при этом органические производные принято называть π-комплексами. К π-комплексам относятся, например, ареновые (типа *бис*(бензол)хром (С6Н6)2Сr) и циклопентадиенильные (типа ферроцен (C5H5)2Fe) соединения переходных элементов.

ЭОС делятся на полнозамещенные RnM и смешанные Rn-mMXm (Х = галоген, Н, RCOO, RO и т. д.). В свою очередь, полнозамещенные могут быть как симметричными RnM, так и несимметричными Rn-mMR'm.

Названия ЭОС принято производить от названий органических групп, связанных с металлом (с указанием их количества) и названия металла:

CH3Li – метиллитий, (C2H5)2Hg – диэтилртуть.

Аналогичным образом строят названия и органических производных переходных элементов:

(С6Н5)3Сr – трифенилхром,

(С6Н6)2Сr – ди(бензол)хром или *биc*(бензол)хром.

Допускаются и тривиальные названия, например, дициклопентадиенилжелезо обычно называют ферроценом.

Названия органических производных неметаллов чаще производят от названий их гидридов: борана, силана (дисилана), германа, фосфина, арсина:

(С2Н5)3В – триэтилборан (триэтилбор),

(С2Н5)3SiH – триэтилсилан (гидрид триэтилкремния).

Для того щоб назвати металорганічну сполуку можна скористатися методом Коттона. При цьому треба дотримуватись таких правил:

1. Необхідно назвати молекулу, яка виступає в ролі ліганду.
2. Перед назвою ліганду ставиться префікс «гапто».
3. Число атомів органічного ліганду, який безпосередньо зв’язаний з металом, позначається грецьким префіксом: моно-, ди-, три-, тетра-, пента, гекса-, гепта, окта.
4. Необхідно вказати, які конкретно атоми ліганду зв’язані з металом, то ці атоми нумеруються і їх номери ставляться перед префіксом «гапто».
5. Часто для скорочення замість слова «гапто» використовується літера η (або h), а число атомів ліганду позначається цифровим індексом.

