

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Г. ЧЕРНОВА

**СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ**

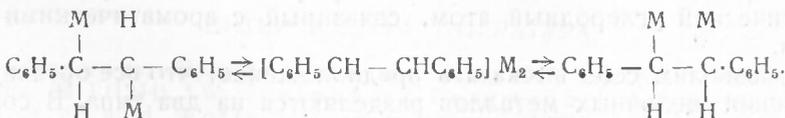
**О КОМПЛЕКСНОЙ ПРИРОДЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ
ТЕТРАФЕНИЛЭТИЛЕНА**

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 3 XI 1949)

В настоящее время не имеется еще вполне сложившихся взглядов на природу химической связи углерод — металл в органических соединениях щелочных металлов. Большинство исследователей придерживается мнения, что связь между углеродом и щелочным металлом является ковалентной, но сильно поляризованной вследствие значительной электроположительности щелочных металлов по сравнению с углеродом. Из чисто теоретических соображений, основанных на сопоставлении относительной электроотрицательности элементов, Паулинг⁽¹⁾ рассматривает связь между углеродом и щелочным металлом как ковалентную с частично-ионным характером.

Эта точка зрения находит подтверждение в том, что многие металлоорганические соединения, например литийалкилы, не обладают электропроводностью в эфирных растворах. Однако экспериментальные данные по электропроводности и химическим свойствам других металлоорганических соединений, например трифенилметилнатрия, позволяют рассматривать связь углерод — щелочной металл как чисто электровалентную. Исходя из свойств последнего типа соединений, Мортон⁽²⁾ придает всем органическим соединениям щелочных металлов солеобразное строение, хотя и признает, что во многих соединениях «электровалентная связь имеет много общего с ковалентной связью».

Различные точки зрения высказываются и в отношении характера связи углерод — щелочной металл в двуметаллических соединениях углеводородов, получающихся при действии щелочного металла на этиленовые углеводороды, например стилибен. На основании химических превращений подобных соединений Шленк и Бергман⁽³⁾ приходят к выводу, что ионное строение их совершенно исключается, тогда как Циглер⁽⁴⁾ допускает существование чисто гетерополярной формы, находящейся в равновесии с двумя стереохимически различными ковалентными структурами



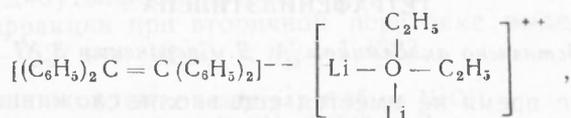
При обзоре экспериментальных данных, относящихся к свойствам и методам получения органических соединений щелочных металлов,

прежде всего обращает на себя внимание существование окрашенных и бесцветных соединений, необходимость применения при получении первых в качестве среды эфира и возможность получения вторых в неполярных растворителях. Сопоставление этих фактов привело нас к предположению, что эфир играет роль не только растворителя, но и принимает участие в образовании металлоорганических соединений окрашенного типа.

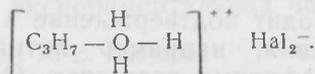
Для проверки указанного предположения нами было предпринято исследование состава окрашенного металлоорганического соединения, получающегося при действии лития на тетрафенилэтилен в эфирной среде. Результаты исследования показали правильность нашего мнения. Оказалось, что получающееся металлоорганическое соединение содержит в своем составе 1 молекулу углеводорода, 2 атома лития и 1 молекулу эфира, т. е. имеет состав



Полученному соединению возможно придать следующее строение:



рассматривая его как комплексное соединение, образованное отрицательно двузаряженной молекулой углеводорода и катионом, содержащим кислород с координационным числом 4. В литературе нет указаний о возможности существования кислорода с координационным числом 4, однако строение оксониевых соединений состава $C_3H_7OH \cdot 2HJ$ или $C_3H_7OH \cdot 2HBr$ (5) вполне уместно интерпретировать следующим образом:



Следует отметить, что стабилизация двузаряженного углеводородного аниона определяется делокализацией в системе сопряженных связей дополнительных электронов, приобретенных молекулой углеводорода, распределяющихся на центральных углеродных атомах и углеродных атомах кольца, находящихся в пара- и орто-положениях к ним. Легкость образования и прочность металлоорганических соединений подобного типа определяется, очевидно, устойчивостью аниона, и она тем выше, чем больше ароматических ядер присоединено к центральному углеродному атому.

Эфир участвует в построении, вероятно, не только изученного нами металлоорганического соединения, но и других соединений, образующихся путем присоединения щелочного металла в эфирной среде к различным веществам — фенилированным этиленовым углеводородам, многоядерным углеводородам со скелетом антрацена, фенантрена, азометиновым соединениям, акридину и т. д., а также входит в состав металлоорганических соединений типа трифенилметилнатрия, имеющих алифатический углеродный атом, связанный с ароматическими радикалами.

Мы позволим себе высказать предположение, что все органические соединения щелочных металлов разделяются на два типа. В соединениях первого типа связь углерод — щелочной металл является ковалентной с частично-ионным характером; к этому типу относятся металлалкилы и металларилы, являющиеся соединениями бесцветными

и не проводящими электрического тока в эфирном растворе. Соединения второго типа, обладающие окраской и электропроводностью в эфирных растворах, являются комплексными. Представителями этого типа являются соединения, перечисленные выше.

Экспериментальная часть

Эфирный раствор (60—75 мл абсолютно сухого растворителя) 0,5 г тетрафенилэтилена, 0,05 г мелко нарезанного лития и стеклянные бусы помещались в трубку Шленка, наполненную азотом, трубка запаивалась и встряхивалась в течение 20—22 час. с перерывами, так что общая продолжительность реакции составляла 90 час. Затем кусочки непрореагировавшего металла загонялись покачиванием в концы отводных трубок, последние отрезались и карминово-красный тяжелый кристаллический осадок металлоорганического соединения отфильтровывался на воронке со стеклянным фильтром, снабженной боковым отростком и соединенной с трубкой Шленка каучуковой перемычкой, в которую была вставлена частая медная сетка. Последняя предназначалась для удержания кусочков лития в случае их неполного удаления. Осадок промывался абсолютным эфиром, затем нижний конец воронки, отъединенный от приемника, закрывался, верхний конец соединялся с масляным насосом, дающим разряжение в 3—4 мм рт. ст., а боковой отросток соединялся с трубкой, ведущей к азоту. Все операции, естественно, велись в токе азота.

Воронка эвакуировалась в течение 10 мин. при комнатной температуре, затем через боковой отросток наполнялась азотом и взвешивалась (при последующих 5-минутных эвакуациях вес воронки уменьшался на 3—5 мг, что составляло около 1% от веса комплекса). Далее, металлоорганическое соединение разлагалось эфирным раствором метанола, получающийся при этом 1,1,2,2-тетрафенилэтан (т. пл. 205—208°) промывался дистиллированной водой и растворялся в бензоле. Бензольно-эфирный раствор упаривался в вакууме до постоянного веса, а водный раствор титровался 0,1 N раствором соляной кислоты для определения содержания лития. Разность между весом комплекса и суммой весов полученных тетрафенилэтилена (в виде тетрафенилэтана) и лития составляла вес комплексно связанного эфира.

Результаты опытов

Количество комплекса: 0,4798; 0,3975; 0,4697; 0,4714; 0,3900 г.
Количество углеводорода: 0,3758; 0,3031; 0,3615; 0,3705; 0,2997 г.
Количество лития: 0,0182; 0,0140; 0,0163; 0,0158; 0,0128.

Найдено %: углеводород 78,33, 76,26, 76,96, 78,60, 76,85
литий 3,79, 3,52, 3,47, 3,35, 3,28
эфир 17,88, 20,23, 19,57, 18,05, 19,87
 $C_{30}H_{30}OLi_2$. Вычислено %: углеводород 79,26; литий 3,27; эфир 17,47

Институт общей и экспериментальной патологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
3 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 81. ² E. Morton, Chem. Rev., 35, 1 (1944). ³ W. Schlenk u. E. Bergmann, Lieb. Ann., 463, 223 (1928). ⁴ K. Ziegler u. H. Wollschlaeger, ibid., 479, 123 (1930). ⁵ E. Archibald and D. McIntosh, Journ. Chem. Soc., 135, 919 (1904).