

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской академии наук

## РЕФЕРАТ

для сдачи кандидатского минимума по дисциплине

«История и философия науки»

по истории химии

на тему: История развития элементоорганических соединений

Исполнитель:

аспирант

Сахапов Ильяс Фаридович

Научный руководитель  
д.х.н., в.н.с. Яхваров Д.Г.  
(звание, должность)

Казань 2015

## Содержание:

|   |    |
|---|----|
| Введение .....  | 3  |
| Некоторые данные из истории кремнийорганических соединений.....                 | 4  |
| Развитие химии фосфорорганических соединений.....                               | 7  |
| Развитие химии борорганических соединений.....                                  | 9  |
| Некоторые данные из истории развития химии металлоорганических соединений ..... | 12 |
| Заключение.....   | 13 |
| Список использованной литературы: .....   | 14 |

## Введение

Каждому знакомо деление химии на органическую и неорганическую. Элементоорганическая химия в этом смысле – «третья» химия, пограничная область науки, развивающаяся на стыке органической и минеральной химий и ныне вновь связывающая эти две ветви. Проблемы, которые она решает, жизненно важны как для теоретической химии вообще, так и для успешного развития целого ряда отраслей техники и науки.

Элементоорганическая химия – это наука об органических соединениях элементов, которые за крайне редкими исключениями сама природа так и не смогла связать с углеродом, это химия соединений, образующих вторую природу, созданную трудом и гением человека. Понятие «Элементоорганическая химия» ввёл в науку академик А.Н. Несмеянов и стал основоположником этого направления в нашей стране. [1]

Небезынтересно отметить, что получение в 1827 г. первого же представителя элементоорганических соединений, так называемой соли Цейзе  $K^+[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot 2H_2O$ , породило сомнения в справедливости бытовавших тогда виталистических взглядов<sup>1</sup>. Правда, принято считать, что виталистические воззрения в химии были преодолены в результате осуществленного Вёлером в 1828 г. синтеза органической молекулы мочевины из неорганического циановокислого аммония. Однако вряд ли можно отрицать, что и открытие Цейзе, сделанное годом раньше, также сыграло свою роль в распространении и утверждении новых представлений. [2]

Следующим достижением стал синтез цинкорганических соединений Франкландом в 1849 г., основанный на реакции йодистых алкилов с цинком. Высокая реакционная способность полученных веществ позволила

---

<sup>1</sup> Согласно этим взглядам, органические вещества могут быть получены только в живом организме под действием особой жизненной силы

применить их для синтеза органических производных других элементов — ртути, свинца, олова, бора, кремния, мышьяка, сурьмы и т. д., а использование реакции галоидных алкилов с другими металлами, в свою очередь, способствовало расширению круга синтезированных металлоорганических соединений. Быстрое развитие этих исследований в прошлом столетии было обусловлено тем, что летучие металлоорганические соединения оказались удобными и надежными объектами для определения молекулярных весов, а это, в свою очередь, сыграло важную роль в установлении валентностей элементов и их атомных весов. Как известно, эти данные сыграли решающее значение при открытии Периодического закона Д. И. Менделеевым в 1869 г. [2]

С другой стороны, открытые Франкландом цинкорганические соединения были успешно использованы А. М. Бутлеровым в серии органических синтезов, которые послужили ему основой для создания и развития структурной теории химического строения органических соединений. [2]

В последние десятилетия элементоорганическая химия весьма плодотворно использовалась для решения таких общих и принципиальных проблем химической науки, как теория химической связи и реакционной способности, теоретические вопросы стереохимии, проблемы таутомерии и двойственной реакционной способности. [2]

Обычно элементоорганические соединения подразделяют на кремнийорганические, борорганические и металлоорганические соединения.

## **Некоторые данные из истории кремнийорганических соединений**

Химия кремнийорганических соединений развивается скачкообразно. Первое соединение, содержащее кремний и углерод, - этиловый эфир ортокремневой кислоты - было получено французским ученым Эбельменом в 1844 г. Позднее, в 1963 г., Фридель и Крафтс [3] синтезировали первое

кремнийорганическое соединение со связью Si-C - тетраэтилсилан. В начале развития химии кремнийорганических соединений, кремний, как ближайший аналог углерода, привлекал большое внимание исследователей. Казалось, что на основе кремния можно создать толь же широкую область химической науки, как органическая химия. Но, выяснилось, что кремний не образует подобно углероду стабильных цепей молекул из последовательно соединенных атомов Si, и поэтому интерес к органическим производным кремния сразу упал. Однако развитие химии высокомолекулярных соединений не могло ограничиться только использованием углерода и органогенных элементов (кислорода, галогенов, азота, серы) для построения молекул полимеров; оно, естественно, было устремлено к вовлечению других элементов Периодической системы. Это было продиктовано рядом соображений, по которым предполагалось, что замена углерода в основной цепи молекулы на другие элементы приведет к радикальному изменению свойств полимера.[4]

Кремний был первым элементом, использованным К. А. Андриановым (1937 г.), а чуть позже М. М. Котоном (1939 г.) для построения неорганических главных цепей больших молекул, состоящих из чередующихся атомов кремния и кислорода и обрамленных органическими радикалами.[5] Так появился новый класс кремнийорганических полимеров, известный теперь под названием полиорганосилоксанов, силоксанов или силиконов. Таким образом, советские исследователи впервые показали возможность применения кремнийорганических соединений (силиконов) для синтеза полимеров с неорганическими цепями молекул и боковыми органическими группами. Этот этап стал поворотным в химии кремнийорганических полимеров и послужил началом интенсивных исследований не только кремнийорганических полимеров, но и других элементорганических высокомолекулярных соединений. [4]

В США первые сообщения по полиорганосилоксанам появились в 1941 г. (Ю. Рохов). В предисловии к русскому изданию книги [6] Ю. Рохов писал:

"Как один из последователей фундаментальных работ К. А. Андрианова и Л. М. Котона в области химии кремний органических соединений, я полностью признаю успехи русских ученых в области синтеза и изучения металлоорганических соединений".

В последнее время к элементоорганическим полимерам проявляется большой интерес со стороны различных отраслей хозяйства, особенно машино- и аппаратостроения, авиации и ракетной техники; при этом самые высокие требования предъявляются к термической стабильности полимеров. Успехи в синтезе элементоорганических полимеров освещены в ряде обзоров и монографий [7-18]

Полиорганосилоксаны, как уже говорилось, были первыми представителями высокомолекулярных соединений с неорганическими главными цепями молекул, обранными органическими группами. Эти полимеры открыли ту новую область, которую химическая наука развивает без копирования природных веществ или материалов, так как полимеры такого состава неизвестны в природе и от начала до конца разработаны в лаборатории. Исследования элементоорганических высокомолекулярных соединений особенно расширились в послевоенный период, а сейчас их проводят во всех индустриальных и развивающихся странах. Число публикаций и патентов в этой области растет с каждым годом, причем непрерывно появляются новые работы теоретического и прикладного характера. Параллельно с этим бурно развивается промышленность элементоорганических полимеров и мономеров; мировое производство только кремнийорганических мономеров и полимеров к настоящему времени достигло 1 млн. т в год.[19]

В поле зрения исследователей, работающих над синтезом полимеров, находятся 75 элементов Периодической системы.[20-23] Важнейшие элементы, привлекаемые для построения полимерных цепей, перечислены ниже:

- II группа Mg, Zn

- III группа B, Al
- IV группа C, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Pb
- V группа N, P, V, As, Sb, Bi
- VI группа O, S, Cr, Se, Mo
- VIII группа Fe, Co, Ni

Действительно, оказалось, что многие из них (B, Al, Si, Ti, Sn, Pb, P, As, Sb, Fe) способны в сочетании с кислородом и азотом образовывать неорганические цепи полимерных молекул с боковыми органическими и органосилоксановыми группами; некоторые из таких полимеров уже нашли промышленное применение. Следует ожидать, что в ближайшие годы разработка новых методов синтеза приведет к получению и внедрению в промышленность новых элементоорганических полимеров с важными свойствами.

## **Развитие химии фосфорорганических соединений**

Впервые синтез фосфорорганические соединения был осуществлен при помощи реакции этерификации спиртов фосфорными кислотами в 1820 г. Уже в 1847 г. французским ученым Тенардом были синтезированы многие фосфины. Однако интенсивному развитию исследований по химии ФОС послужили работы Михаэлиса и А.Е.Арбузова.

В 1903 и 1915 гг. Михаэлис опубликовал фундаментальные работы по синтезу амидированных производных фосфорной, фосфиновой и тиофосфорной кислот. Открытая реакция Михаэлиса–Беккера дала возможность получать эфиры алкилфосфоновых кислот из галоидалкилов и диалкилфосфитов.

А.Е.Арбузов открыл новый путь получения соединений пятивалентного фосфора из эфиров кислот трехвалентного фосфора, который получил название "перегруппировки Арбузова". Способ синтеза эфиров фосфорной кислоты был опубликован А.Е.Арбузовым в 1906 г. Это легло в основу химии органических соединений и послужило широкому синтезу

многих высокоактивных ингибиторов ХЭ, которые нашли широкое применение в качестве пластификаторов для пластмасс и резины, экстрагирующих веществ, антиоксидантов для смазочных масел, флотоагентов в горнорудной промышленности, лекарственных средств. Наибольшее применение органические соединения фосфора различной структуры находят в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, акарицидов, фунгицидов и регуляторов роста растений.

Развитие исследований токсических свойств и биологической активности ФОС начато с 30-х годов XX столетия. В этом направлении исследований большую роль сыграли работы немецких ученых В.Ланге и Г.Крюгера (1932 г.), которые синтезировали фторпроизводные фосфорной кислоты — диметил- и диэтилфторфосфаты и установили их высокую физиологическую активность. В конце 30-х годов большое количество ФОС получил Г.Шрадер, который обнаружил у некоторых из них инсектицидные свойства. В 1937 г. он запатентовал общую формулу контактных инсектицидов, согласно которой были синтезированы многие вещества, нашедшие применение в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов (ТЭПФ, паратион, параоксон, шрадан и др.), а также зарин, табун, зоман, которые были взяты на вооружение Германией в качестве боевых отравляющих веществ.

Открытие Г.Шрадером и его сотрудниками амидоэфира цианзамещенной фосфорной кислоты под названием "табун", а также других высокотоксичных ядов (ДФФ), способных необратимо ингибировать ХЭ, послужил причиной интенсификации исследований механизма антихолинэстеразного действия ФОС.

Изучение механизма действия ФОС начато в Германии с 1938 г. Параллельно аналогичные исследования проводились в Англии Эдрианом, Фельдбергом, Килби и др., в Советском Союзе — А.Г.Генецинским.

Поскольку первые созданные фосфорорганические соединения оказались чрезвычайно токсичными опасными для теплокровных животных



и человека, это побудило к изысканию новых соединений с избирательной токсичностью и исследованию их механизма токсического и селективного действия, метаболизма, изысканию средств антидотной терапии.

Из многих тысяч синтезированных в последнее время фосфорорганические соединения большая часть синтезирована в Советском Союзе в лабораториях А.Е.Арбузова и Б.В.Арбузова (октаметил, дитио, хлорофос и др.), М.И.Кабачника (М-74, М-81, Р-2 и др.), Н.Н.Мельникова (меркаптофос, метилмеркаптофос, тио-фос, метафос, карбофос, фосфамид и др.). Существенный вклад в изучение механизма биологической активности ФОС, закономерностей антихолинэстеразной активности внесен М.И.Кабачником и его сотрудниками. Систематическое и плодотворное изучение вопросов токсикологии и механизма токсического действия ФОС проводится в лабораториях М.Я.Михельсона, К.С.Шадурского, С.Н.Голикова, В.И.Розенгарта, Ю.С.Кагана, Ю.И.Кундиева и др. [24]

## **Развитие химии борорганических соединений**

Химия борорганических соединений зародилась в начале 1960-х гг. Первые соединения со связью бор–углерод – триалкильные производные бора  $R_3B$  синтезировал один из родоначальников металлорганической химии Э.Франкланд. Он использовал реакцию цинкорганических соединений с эфирами борной кислоты. Еще в 1881 г. впервые качественно было обнаружено существование соединений бора с водородом. Однако экспериментальные трудности задержали развитие химии борсодержащих соединений. [25]

К 1920-м гг. появляется несколько работ Е.Краузе, Г.Меервейна и других, относящихся собственно к борорганической химии, а именно к органическим производным трифторида бора. Но только в 1930-е гг., когда за исследование борводородов взялись немецкие химики А.Шток, Е.Виберг и Г.Шлезингер, появился широкий интерес к органическим производным борводородов. Штоком была разработана специальная лабораторная

аппаратура, позволявшая проводить исследования в высоком вакууме, при низких температурах, используя очень малые количества вещества. [25]

Сейчас трудно сказать, что побудило исследователей разных стран, в том числе и отечественных, взяться в середине XX столетия за химию бора и его соединений. Но важен тот факт, что интереснейшие исследования американских ученых в области строения и химии борсодержащих соединений привели к выдающимся достижениям, увенчанным нобелевскими премиями. В 1976 г. ее получил Уильям Липскомб, американский физикохимик, «за исследование структуры боранов, проясняющее проблемы химических связей». В 1979 г. Нобелевская премия по химии «за разработку новых методов органического синтеза сложных бор- и фосфорсодержащих соединений» была присуждена Герберту Брауну. [26]

Липскомб, еще не получив докторской степени, заинтересовался процессом образования химических связей в бороводородах, известных также как борогидриды, или бораны. Напомним, что это соединения бора с водородом. В настоящее время известны бораны, содержащие от 2 до 20 атомов бора в молекуле. Простейший боран  $BH_3$  в свободном состоянии не существует. Он известен лишь в виде комплексов с аминами, эфирами и др.

Еще в начале прошлого века химия боранов считалась не только тайной за семью печатями, но и исключительно сложной областью для исследований, поскольку эти соединения очень летучи, нестабильны и даже взрывоопасны. Более того, они исключительно токсичны. Несколько этих редко встречающихся в природе веществ было синтезировано к тому времени Штоком. Заслугой Липскомба стало то, что он разработал новую технологию изучения этих соединений путем дифракции рентгеновских лучей в высоком вакууме и при низкой температуре и смог подробно описать их структуры. [26]

Но вернемся к начальному периоду работ в области борсодержащих соединений. Еще в 1936 г. к исследованию борогидридов подошел Браун. В сотрудничестве со Шлезингером он начал изучать химические особенности

диборана – в то время чрезвычайно редкого и дорогого вещества. Использование специальной и очень сложной высоковакуумной технологии позволило осуществить прорыв. В 1936–1937 гг. в ходе подготовки докторской диссертации Браун изучал реакции диборана с органическими карбонильными соединениями (такими, как альдегиды, кетоны и сложные эфиры, молекулы которых содержат двойную углерод-кислородную связь). В процессе исследований ученый обнаружил, что диборан является прекрасным восстановителем: при гидролизе карбонильные группы беспрепятственно и полностью восстанавливаются до спиртов в очень мягких условиях. [26]

В 1955 г. Браун обнаружил, что взаимодействие диборана с углерод-углеродными двойными связями приводит к образованию органоборанов в процессе, известном ныне как гидроборирование. Органобораны в свою очередь вступают в ряд дальнейших реакций и, таким образом, открывают серию новых и более совершенных путей синтеза. Реакция гидроборирования в настоящее время часто используется для превращения олефинов в спирты или насыщенные соединения. К дополнительным преимуществам этой реакции относятся гладкость ее прохождения и избирательность. Метод Брауна, основанный на использовании гидридов бора, оказался одним из наиболее перспективных. Он открывал существенные преимущества для химиков-органиков, поскольку позволял не только получать недоступные другими методами борорганические соединения, но и изучать влияние природы реагирующих веществ на ход реакции. [26]

Работа Шлезингера и Брауна оказала огромное влияние на всю органическую химию. Сделав доступными гидриды бора и борогидриды металлов, она позволила использовать специфические свойства этих соединений для применения их в промышленности и специальной технике.

## **Некоторые данные из истории развития химии металлоорганических соединений**

Первые из металлоорганических соединений — диметилцинк, диэтилцинк — были получены в 1849 г. английским химиком Э. Франклендом. Соединения цинка широко применялись в синтезах А. М. Бутлеровым и другими учеными-химиками конца XIX в. Решающую роль в развитии химии металлоорганических соединений сыграло открытие магний- и ртутьорганических веществ. Они используются при синтезах многих элементоорганических и органических соединений.

Магнийорганические соединения были открыты в 1899 г. французским химиком Ф. Барбье и глубоко изучены его коллегой В. Гриньяром. Последний разработал метод их синтеза из галогеносодержащих углеводородов. В наше время реакции, подобные реакции Гриньяра, стали общим методом получения металлоорганических соединений (Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al и Zn). Причем если атом металла не одновалентен, то он образует металлоорганические соединения, содержащие как органические радикалы, так и атомы галогенов.

Исследования в области ртутьорганических соединений, а также соединений свинца, олова и других металлов были начаты А. Н. Несмеяновым в 1920-х гг. Ртутьорганические соединения применяют для синтеза веществ, содержащих менее электроотрицательные элементы, стоящие в ряду напряжений до Hg.

С помощью металлоорганических соединений получены различные производные углеводородов. Элементоорганические соединения находят все большее применение в различных областях человеческой деятельности. Так, ртуть- и мышьяк-органические вещества применяют в медицине и в сельском хозяйстве как бактерицидные, лекарственные и антисептические препараты; олово-органические соединения — в качестве инсектицидов и гербицидов и т. д. [27]

## **Заключение**





## Список использованной литературы

1. Несмеянов А.Н. Элементоорганическая химия. М.: Наука, 1970.
2. Фокин А.В., Рыбинская М.И. Элементоорганическая химия вступает в фазу расцвета. Обозрения. 1982, 4, с. 101
3. С. Friedel, J. M. Crafts, Compt. Rend.84, 1392, 1450 (1877).
4. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров — М.: Химия, 1973. — 400 с
5. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во академии наук СССР, 1962г.
6. Рохов Ю., Херд Д., Льюис Р. Химия металлоорганических соединений. М.: Щ, 1963. - 359 с.
7. Коршак В. В. В кн.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров//Под ред. Коршака В. В. М.: Наука, 1980, с. 5
8. Коршак В. В. Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во К.БГУ, 1979, с. 50.
9. Коршак В. В., Мозгова К. К. Успехи химии, 1959, т. 28, с. 783.
10. Eaborn C J. Chem. Soc, 1957, p. 2831.
11. Bonnal J. Rev. Inst. Trans. Petrolc, 1963, v. 18, Кя 1, p. 83; № 2, p. 284.
12. Rochow E. G., Hurd D. T., Lewis R. N. The Chemistry of Organometallic Compounds. N. Y.: Wiley, 1957.
13. Браун Д. Б. Успехи химии, 1962, т. 31, с. 769.
14. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Пономаренко В. А., Чернышев Е. А. Синтез кремнийорганических мономеров. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
15. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1698.
16. Сергеев В. А., Вдовина Л. И. Высокомолек. соед., 1984, т. 26А, с. 2019.
17. Sheats J. E. Chem. Brit., 1984, v. 20, p. 709.
18. Бекасова Н. И. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 107.
19. Элементоорганические соединения: интеграция химии на современном этапе (ЧЕРКАСОВ Р.А., 1997), соросовский образовательный журнал, №5, 1997, ХИМИЯ
20. Коршак В.В., Козырева Н.М., Успехи химии 1979. т.48, с.14
21. Дамаева А.Д. Высокомолекулярные соединения, 1982, т.24 А. с.884
22. Бершанова С.К., Салтыбеков Д.К., Жубанов Б.А., Гуцалюк Е.В. высокомолекулярные соединения. 1983, т.25А, с.2163
23. Коршак В.В., Козырева Н.М., Успехи химии 1985, вып. 11, с.1841
24. <http://meduniver.com>
25. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967;
26. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964;
27. <http://yunc.org/>