

24.2
121

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

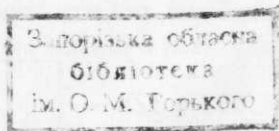
Лампека Р.Д.

Брусиловець А.І.

ОСНОВИ ХІМІЇ МЕТАЛОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

(Учебний посібник з хімії
для студентів хімічних спеціальностей)

896479



Київ
Філософічний факультет
2002

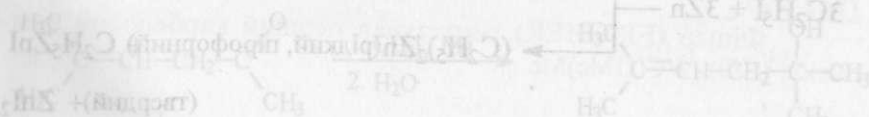
ВСТУП

За останні декілька десятиків років були досягнуті видатні успіхи в хімії органічних похідних перехідних металів. Ця область хімії тісно зв'язана, з одного боку з неорганічною хімією, перш за все з хімією координаційних сполук. З іншого боку вона тісно прилягає до органічної хімії.

Наявність великої кількості органічних лігандів обумовлює неабияку різноманітність хімії комплексів перехідних металів. Досить часто такі комплекси проявляють цікаві властивості, як в практичному відношенні (каталіз, фізіологічна дія і т.п.), так і в теоретичному плані (незвичайні ступені окиснення металів та їх координаційні числа і т.п.).

Все вищезгадане привертає пильну увагу студентів, аспірантів, науковців до цієї області хімії. По скільки вона розвивається дуже бурхливо, то слідкувати за її успіхами можливо лише по періодичним виданням які, на жаль, тяжко розшукати в наших бібліотеках. Важко доступною являється і інша література, що присвячена загальним питанням металорганічної хімії. Серед джерел присвячених цій проблемі слід відмітити відому серію посібників на російській мові, виданої за редакцією академіка А.Н. Несмеянова "Методы элементоорганической химии", яка вже в значній мірі застаріла.

Даний посібник написаний з метою виправити вищевказані недоліки і дати можливість студентам старших курсів, які вивчають координаційну хімію, більш детально познайомитись з сучасним станом хімії металорганічних сполук перехідних металів. В ньому розглянуті питання номенклатури та термінології металорганічних сполук, їх будови та природи хімічного зв'язку. Значна частина матеріалу присвячена методам одержання металорганічних сполук та їх хімічним властивостям.



Розділ 1.

Основні етапи розвитку металорганічної хімії та її актуальні сучасні проблеми

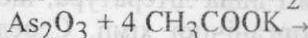
1.1. Історичний огляд.

Зупинимось коротко на історії розвитку металорганічної хімії перехідних металів. Погляд в минуле дозволить нам реально оцінити воістину величні досягнення в цій області хімії і перспективи її подальшого розвитку.

Нижче приведена хронологія тих подій, які явились істинними відкриттями, або ж сильно стимулювали подальший розвиток металоорганічної хімії:

1760 рік

Колискою металорганічної (МО) хімії можна, очевидно назвати Парижську військову аптеку, в якій в середині 18-го століття працював Кадет (CADET). Він прагнув створити невидимі чорнила і використовував в своїй роботі мінерали кобальту, які містили також As_2O_3 .



“Рідина Кадета” містить поряд з іншими продуктами “какодилоксид” $[(CH_3)_2As]_2O$, першу елементорганічну сполуку

1827 рік

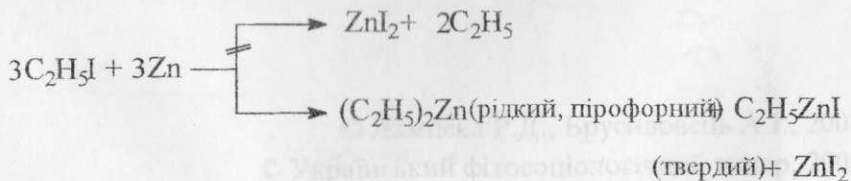
Цейзе (ZEISE) провів синтез першого олефінового комплексу $Na[PtCl_3(C_2H_4)]$.

1840 рік

Бунзен (BUNSEN) продовжує далі працювати із сполуками “какодилу”, які вже мають назву “алкарсіни”. Слабкість зв'язку As-As в молекулах типу $R_2As-AsR_2$ дозволяє отримати велику кількість різноманітних похідних. Була також синтезована сполука $(CH_3)_2AsCN$, чий смак (!) був випробуваний самим Бунзеном.

1849 рік

Франкланд (FRANKLAND), який був учнем Бунзена у Марбурзі, робить спроби отримати “стильний радикал”



Франкланд уже в той час успішно опанував методи роботи з чутливими до повітря речовинами!!!

1852 рік

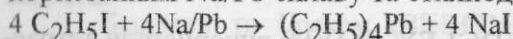
Франкланд провів синтез алкілів ртуті,



а дещо пізніше аналогічні сполуки олова та бору. В майбутньому алкіли ртуті та цинку широко використовувались для синтезу багатьох МО сполук шляхом т.з. алкільного переносу. Франкланд вводить концепцію валентності "combining power" а також вираз "металорганічна" сполука.

1852 рік

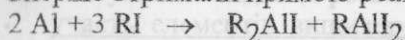
Коніг і Швайцер (KOENIG, SCHWEIZER) отримують з використанням Na/Pb-сплаву та етильодиду тетраетилсвинець.



Аналогічно були отримані також триетилстибій та триетилбісмут.

1859 рік

Халлвакс та Шафарік (HALLWACHS, SCHAFARIK) вперше отримали прямою реакцією алкілалюмініййодиди



1866 рік

Ванклін (WANKLYN) запропонував метод синтезу алкілів магнію



Цей підхід і до сьогоднішнього моменту має першочергове значення для синтезу вільних від галогенів алкілів магнію.

1868 рік

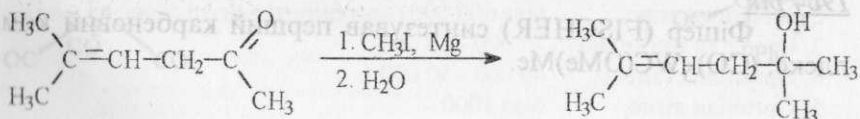
Шютценбергер (SCHUETZENBERGER) отримав $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ — перший карбонільний комплекс.

1890 рік

Монд (MOND) вперше отримав бінарний карбоніл $\text{Ni}(\text{CO})_4$ і застосував його для очистки нікелю. Монд був засновником концерну ICI (Imperial Chemical Industries) і дуже відомим колекціонером виробів мистецтва та меценатом.

1899 рік

Барб'єр (BARBIER) замінює цинк на магній в реакціях ненасичених кетонів з алкілйодідами



Цей підхід в подальшому розвивав його учень Гриньяр (GRIGNARD) (Нобелівський лауреат). $R\text{MgX}$ є набагато менш чутливим ніж ZnR_2 і в той же час кращим переносником алкільних груп.

1909 рік

Поуп (POPE) отримав перший алкіл перехідного металу із σ -зв'язком M-C , $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}$.

1909 рік

Ерліх (EHRLICH), засновник хемотерапії (Нобелівський лауреат), застосував сальварсан для лікування сифілісу.

1919 рік

Хейн (HEIN) синтезував із CrCl_3 та PhMgBr "сполуки поліфенілхром", які, згідно з сьогоднішніми даними, є т.з. сендвічевими сполуками.

1922 рік

Мідглі та Бойд (MIDGLEY, BOYD) використали тетраетилсвинець як добавку до бензину.

1931 рік

Хібер (HIEBER) синтезував перший гідридний комплекс $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$.

1951 рік

Паусон та Міллер (PAUSON, MILLER) синтезували ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, перший сендвічевий комплекс.

1955 рік

Фішер (FISCHER) цілеспрямовано синтезував біс(бензол)хром, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$.

1959 рік

Циглер та Натта (ZIGLER, NATTA) успішно використали змішаний каталізатор "галогенід перехідного металу/алкілалюміній" для синтезу поліолефінів при низькому тискові.

1959 рік

Смідт та Гафнер (SMIDT, HAFNER) провели синтез $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, що дало початок напрямку алілійних π -комплексів перехідних металів.

1959 рік

Крігі (CRIEGEE) стабілізував циклобутадієн шляхом комплексоутворення в сполуці $[(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{NiCl}_2]_2$.

1964 рік

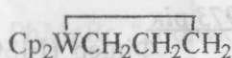
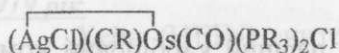
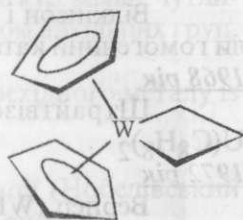
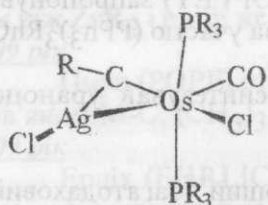
Фішер (FISCHER) синтезував перший карбеновий комплекс, $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}$.

Ще більш виразними цифрами є тоннаж органічних продуктів та полімерів, які отримуються за допомогою каталітичних процесів з участю органілів перехідних металів:

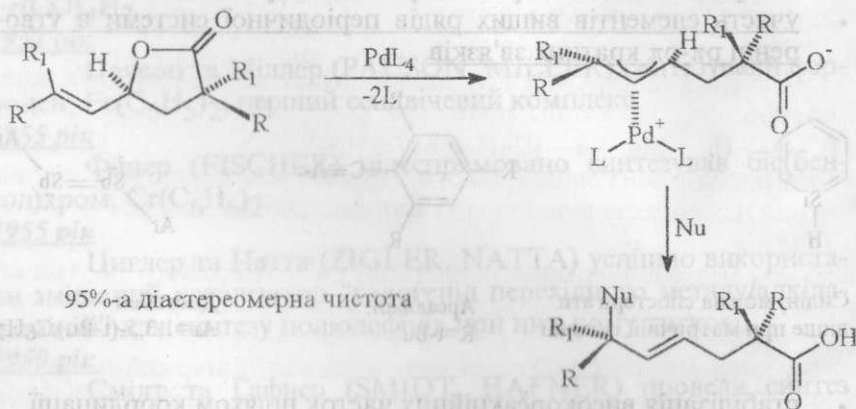
Продукти	Виробляється за рік, тони
1. Поліпропілен	30,0-32,0 10^6
2. Ацетальдегід	2,2-2,8 10^6
3. Оцтова кислота	1,0-1,5 10^6

Органометалічні сполуки (металорганіли або англійською Organometallics) позначаються як такі, що мають більш чи менш полярні безпосередні зв'язки $M^{bt} - C^s$ між металом та вуглецем. Органічна хімія таких елементів як В, Si, Р та As в багатьох відношеннях подібна до органічної хімії їх металічних гомологів. Для того ж, щоб відтінити все-таки між ними різницю, часто вживають вислів "елементорганічна хімія".

• металоцикли:



- вивчення металорганічних кластерів, наприклад.
 $[\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]_5[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}]$
- вивчення каталітичних процесів за участю металорганічних проміжних сполук: процеси гідроформілювання, активація аліфатичних С-Н зв'язків та ін.
- органічний синтез, наприклад:



Елементарганічна хімія відіграє дуже важливу роль в хімічній індустрії. Про це свідчать нижче наведені деякі цифри:

Продукти	Виробляється за рік, тони
1. Силікони	800 000 - 900 000
2. Алкіли свинцю	біля 600 000 (виробництво різко скорочується)
3. Органіли алюмінію	70 000 - 80 000
4. Органіли стануму	40 000 - 50 000
5. Органіли літію	біля 1000

2.1. Системи класифікації і номенклатури координативних сполук

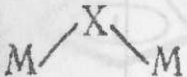
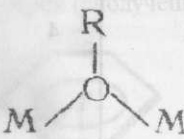
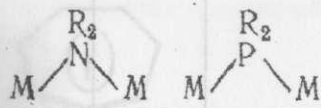
В наш час одержано величезну кількість нових органічних сполук і виникають проблеми пов'язані з їх назвою та номенклатурою. Відомо декілька, принципово різних систем при класифікації металорганічних сполук. Один з них, найбільш поширений, полягає в розподілі сполук по металам та їх групам в періодичній системі Менделєєва. Дійсно, сполуки металів, розміщених в одній групі, досить часто мають багато спільних рис. Наприклад, карбоніли елементів підгрупи хрому мають однаковий склад і подібні фізичні властивості. Але досить часто можна спостерігати, що при переході від одних елементів в групі до інших змінюється здатність утворювати однотипні комплекси. Так, наприклад, для нікелю характерний карбонід складу $Ni(CO)_4$, в той час як для паладію та платини такого типу комплекси взагалі не характерні.

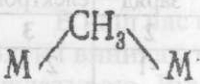
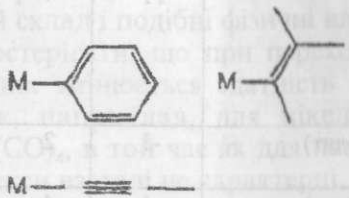
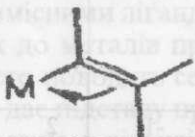


Класичні координаційні сполуки, досить часто, класифікують по типам лігандів, які входять до їх складу (галогенокомплекси, комплекси з азотвмісними лігандами, комплекси з кисневмісними лігандами і т.п.). При утворенні металорганічних сполук до металів присднюються молекули органічних речовин, які часто поводять себе як ліганди в класичній координаційній хімії. Це дає підставу проводити класифікацію металорганічних сполук по типам лігандів (карбоніли, олефінові комплекси, циклопентадієніли і т.п.). Відразу ж виникає питання, як класифікувати самі ліганди. Часто в літературі зустрічається їх класифікація за числом електронів, які вони постачають металу при утворенні донорно-акцепторного зв'язку. Важливими також характеристиками ліганду є кількість атомів, якими він зв'язується з центральним атомом, а також його формальний заряд. Ці характеристики для найбільш розповсюджених лігандів приведені в табл. 1.



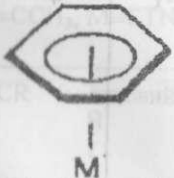
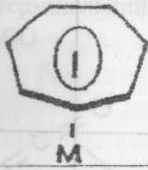
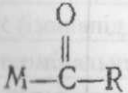
Для того щоб назвати металорганічну сполуку можна скористатись методом Коттона. При цьому треба дотримуватись таких правил:

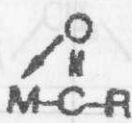
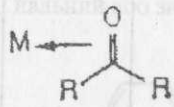


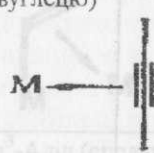
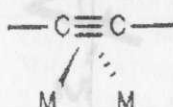
1. Необхідно назвати молекулу, яка виступає в ролі ліганда
2. Перед назвою ліганду ставиться префікс "гатио"
3. Число атомів органічного ліганду, які безпосередньо пов'язані з металом, позначається грецьким префіксом моно-, ди-, три-,

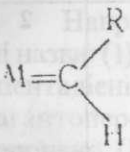
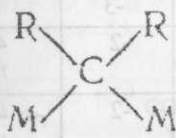
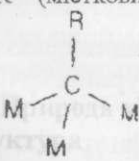
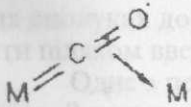
Таблиця 1. Найбільш розповсюджені металоорганічні ліганди

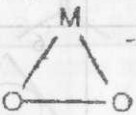
Назва ліганду	Формальний заряд	Число відданих електронів
1	2	3
H (термінальний або містковий гідрид)	-1	2
X (термінальний F, Cl, Br, I або псевдогалогенід, такий, як ціанід)	-1	2
$\mu\text{-X}^3$ (містковий галогенід)	-1	4
		
OR, SR (термінальний алкоксид або тиолят)	-1	2
$\mu\text{-OR}$, $\mu\text{-SR}$ (містковий алкоксид або тиолят)	-1	4
		
NR_2 , PR_2 (термінальний амід або фосфід)	-1	2
$\mu\text{-NR}_2$, $\mu\text{-PR}_2$ (містковий амід або фосфід)	-1	4
		
ER_3 , EX_3 (E=Si, Ge, Sn)	-1	2
CH_3 та інші алкільні групи	-1	2

	1	2	3
<p>μ-CH₃ чи інший містковий алкіл</p> 		-1	2
<p>η^1-Арил, η^1-алкеніл (вініл) η^1-алкініл (термінальний або зв'язаний через один атом вуглецю)</p> 	1	2	3
<p>η^2-Алкеніл (вініл) (термінальний, але зв'язаний через два атоми вуглецю)</p> 		-1	4
<p>μ-η^2-Алкеніл (містковий і маючий зв'язок з одним із атомів металу через два атоми вуглецю)</p> 		-1	4
<p>η^3-Аліл (сполучений через три атоми вуглецю)</p> 		-1	4

	1	2	3
η^4 -Циклобутадієн або ациклічний дієн (сполучений через чотири атоми вуглецю)		0	4
η^5 -Циклопентадієніл або циклічний або ациклічний дієніл (сполучений через п'ять атомів вуглецю)		-1	6
η^6 -Арен (сполучений через шість атомів вуглецю)		0	6
η^7 -Циклогептатрієніл (сполучений через сім атомів вуглецю)		-1	8
η^1 -Ацил (сполучений через один атом вуглецю)		-1	2

	1	2	3
η^2 -Ацил (сполучений через атом вуглецю та атом кисню) 		-1	4
η^2 -Кетон (сполучений через атоми кисню та вуглецю) 		0	2
η^2 -Алкен (сполучений обома атомами вуглецю) 		0	2
 η^3 -циклопропеніл		-1	4
η^2 -Алкін (сполучений через обидва атоми вуглецю) 		0	2
μ - η^2 -Алкін (містковий і зв'язаний з двома атомами металу через обидва атоми вуглецю) 		0	4

1	2	3
CYR (термінальний карбен, де Y –замісник, здатний до π -взаємодії з карбеновим атомом вуглецю) $M=CCl_2$, CPh_2 , $C(OMe)R$,	0	2
CR_2 (термінальний алкадієн або карбен, в якому немає замісника, здатного до π -взаємодії з карбеновими атомами вуглецю)	-2	4
		
μ -CYR або μ -CYR ₂ (містковий алкадієн або карбен)	-2	4
		
CR, CX (термінальний алкілідін або карбін $M=CCH_3$, $M\equiv CTNR_2$)	-3	6
μ -CR (містковий алкілідін)	-3	6
		
CO (термінальний або містковий карбоніл) μ - η^2 -CO	0	2
		
	0	4
CNR (ізоціанід, ізонітрил)	0	2
N ₂ (термінальний азот)	0	2

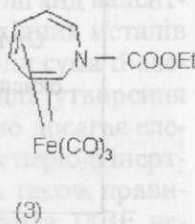
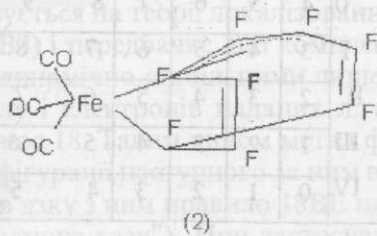
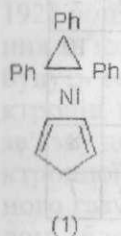
1	2	3
NO (термінальний або містковий нітрозил) M-N=O	+1	2
N ₂ R(діазенід) M--N=NR	+1	2
NR (термінальний імід) M=NR	0	2
PR ₃ , PX ₃ , AsR ₃ , SbR ₃ ; аміни, іміни і нітрили	0	2
ER ₂ (E=O, S, Se, Te)	0	2
N ₂ (нітрид)	-3	6
O(термінальний та містковий оксид)	-2	4
O ₂ (термінальний та містковий пероксид)	-2	4
		

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 словом "гапто"

Часто для скорочення замість слова "гапто" використовується літера η (або h), а число атомів ліганду позначається цифровим індексом.

Наприклад, сполуки (1-3) мають по системі Коттона наступні назви: (1)- (тригаптотрифенілциклопропеніл)(пентагаптоциклопентадієніл) нікель, або скорочено $(\eta^3\text{-Ph}_3\text{C}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}$; (2)-(тетрагаптоперфтор-циклооктатетраєн) трикарбоніл феруму, або скорочено $(1,2,3,6\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{F}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3$; (3)-(тетрагапто-1-карбоксил-1-азациклогептатриєн) ферумтрикарбоніл або скорочено $(2,3,4,5\text{-}\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{NCOOEt})\text{Fe}(\text{CO})_3$.



2.2. Природа хімічного зв'язку в металорганічних сполуках та їх структура

2.2.1. Ступінь окиснення, електронна конфігурація та координаційне число металу.

Питання про природу хімічного зв'язку в металорганічних сполуках досить складне, тому його часто пробують розв'язати шляхом введення цілого ряду формальних спрощень.

Одне з перших формальних спрощень — це ступінь окиснення. З точки зору спеціаліста по координаційній хімії комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ можна розглядати, як такий, коли до купруму приєднуються чотири молекули аміаку і при такому розгляді ступінь окиснення купруму буде рівний +2. Такий ступінь окиснення має чіткий фізичний зміст і може бути визначений різними методами.

896479

В металорганічній хімії ступінь окиснення — це формальність, яка не відображає реальний розподіл зарядів на атомі металу. Формальний ступінь окиснення феруму в $\text{Fe}(\text{CO})_5$ рівний — 2, хоча в дійсності заряд на атомі заліза значно менший. Ступінь окиснення тісно пов'язаний з електронною конфігурацією атома металу

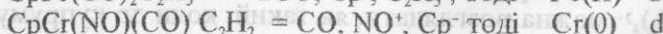
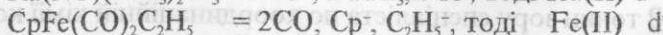
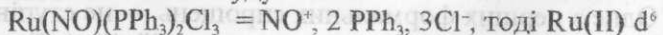
Табл. 2. Конфігурація d-підрівня металу, як функція формального ступеня окиснення

Номер групи	IV	V	VI	VII	VIII			I	
Перший ряд 3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Другий ряд 4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
Третій ряд 5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	
Ступінь окиснення	0	4	5	6	7	8	9	10	-
	I	3	4	5	6	7	8	9	10
	II	2	3	4	5	6	7	8	9
	III	1	2	3	4	5	6	7	8
	IV	0	1	2	3	4	5	6	7

Ця таблиця побудована таким чином, що всі зовнішні електрони знаходяться на d-підрівні. Тоді електронна конфігурація $\text{Cr}(0)$ буде $3d^6$ а не $4s^1 3d^5$.

Для того щоб встановити електронну конфігурацію металу необхідно визначити його формальну ступінь окиснення, а для цього потрібно ще знати заряди лігандів які входять до координаційної сфери. Для найбільш розповсюджених лігандів ці значення приведені в табл. 1.

Знайдені таким чином ступені окиснення металів в нижче наведених комплексах будуть такі:



Координаційне число атома металу визначається кількістю відданих лігандами електронних пар. При такому розгляді


метали в перших трьох комплексах мають координаційне число 6, тоді як в останньому — 7.

Кількість зв'язків метал-метал в багатоядерних комплексах може бути розрахована за формулою $18M-N/2$, де M — число атомів металу, а N — число валентних електронів. Наприклад в $Mn_2(CO)_{10}$ є 10 CO груп і два атоми мангану кожний із яких формально $Mn(0)$. Загальна кількість валентних електронів рівна 34 і тоді розрахунки по вище приведеній формулі показують, що в молекулі міститься один зв'язок $Mn-Mn$.

2.2.2. Правило 18 валентних електронів.

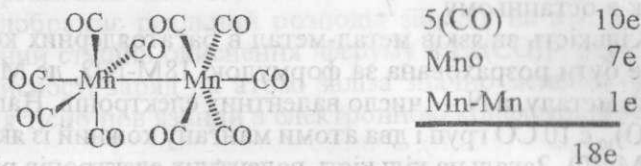
Правило 18 валентних електронів (18BE) та концепція σ -донорного- π -акцепторного синергізму ("прямий та зворотний зв'язок") являють собою давні сторони дискусії про структуру та хімічний зв'язок в органілах перехідних металів. Правило 18BE, яке вперше було сформульовано Сіджвіком (SIDGWICK) в 1927 році, базується на теорії локалізованих метал-ліганд валентних зв'язків (ВЗ) і передбачає, що комплекси перехідних металів будуть термодинамічно стабільними лише тоді, коли сума d -електронів металу і електронів наданих лігандами для утворення зв'язку дорівнює 18. Таким чином метал формально досягає електронної конфігурації наступного за ним в цьому ж періоді інертного газу (в зв'язку з цим правило 18BE називають також правилом "благородного газу"). При застосуванні правила 18BE необхідно приймати до уваги наступне:

- 1 Внутрішньомолекулярний розподіл електронів проводити таким чином, щоб загальний заряд був незмінним:

	$2(C_5H_5)$	12e
	Fe^{2+}	<u>6e</u>
		18e
	$2(C_5H_5^{\bullet})$	10e
	або Fe^0	<u>8e</u>
		18e

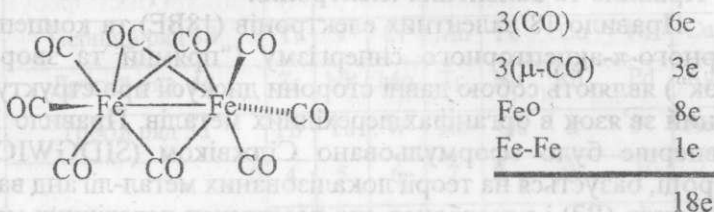
Ди(циклопентадієніл)ферум $Fe(C_5H_5)_2$

- 2 Кожний зв'язок метал-метал надає до балансу лише один електрон



Декакарбоніл-диманган, $Mn_2(CO)_{10}$

- ③ Електронна пара місткового ліганда подає по одному електрону на кожний атом металу



Нонакарбоніл-диферум, $Fe_2(CO)_9$.

Ліганди, які найбільш часто зустрічаються в органілах перехідних металів, ми вже класифікували з точки зору кількості електронів, які подаються для утворення зв'язку і привели в табл. 1.

Використання перехідних металів з відповідним числом d-електронів та врахуванням правила 18ВЕ дозволяє передбачити велику кількість металорганічних комплексів. Тут слід зазначити, що для органілів f-елементів вказаний підхід не спрацьовує.

Наведені вище факти дозволяють провести розділення сполук на три класи:

Клас	Число валентних електронів	Правило 18ВЕ
I	...16 17 18 19...	не виконується
II	...16 17 18	не перевищується
III	18	виконується

Яким же чином відображається природа центрального атома і лігандів на віднесення того чи іншого комплексу до класу I, II або III?

Клас I: Розщеплення Δ_0 відносно невелике для 3d-металів і σ -лігандів, що знаходяться в кінці спектрохімічного ряду

- t_{2g} с незв'язуючою і може бути заселена 0-6 електронами
- e_g^* с лише слабо антивзв'язуючою і може при необхідності бути заселена 0-4 електронами

Це приводить до того, що на молекулярних орбіталях комплексів можуть знаходитись 12-22 ВЕ, тобто правило 18ВЕ не виконується. Сюди належать також тетраедричні комплекси, які майже завжди мають невелике розщеплення $\Delta_{тетр}$.

Клас I $n(ВЕ) \geq, \leq 18$			Клас II $n(ВЕ) \leq 18$			Клас III $n=18$			
Комплекс	$n(d)$	$n(ВЕ)$	Комплекс	$n(d)$	$n(ВЕ)$	Комплекс	$n(d)$	$n(L)$	$n(ВЕ)$

TiF_6^{2-}	0	12	ZrF_6^{2-}	0	12	$V(CO)_6^-$	6	12	18
VCl_6^{2-}	1	13	WCl_6	0	12	$CrMn(CO)_3$	7	11	18
$V(C_2H_4)_3^{3-}$	2	14	WCl_6^-	1	13	$Fe(CN)_6^{4-}$	6	12	18
$Cr(NCS)_6^{3-}$	3	15	WCl_6^{2-}	2	14	$Fe(PF_3)_5$	8	10	18
$Fe(C_2H_4)_3^{3-}$	5	17	TcF_6^{2-}	3	15	$Fe(CO)_4^{2-}$	10	8	18
$Co(NH_3)_6^{3+}$	6	18	$OsCl_6^{2-}$	4	16	$CH_3Co(CO)_4$	9	9	18
$Co(H_2O)_6^{2+}$	7	19	$W(CN)_8^{3-}$	1	17	$Ni(CNR)_4$	10	8	18
$Ni(en)_3^{2+}$	8	20	$W(CN)_8^{4-}$	2	18	$Fe_2(CO)_9$	8	10	18
$Cu(NH_3)_6^{2+}$	9	21	PtF_6	4	16	$[CrCr(CO)_3]_2$	6	12	18
$Zn(en)_3^{2+}$	10	22	PtF_6^-	5	17				
			PtF_6^{2-}	6	18				
			$PtCl_4^{2-}$	8	16				

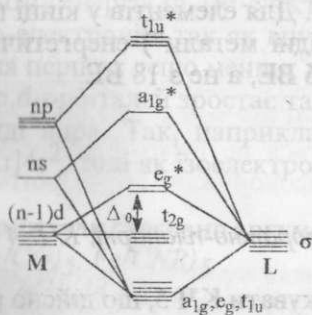


Схема МО октаедричного комплексу (σ -зв'язок)

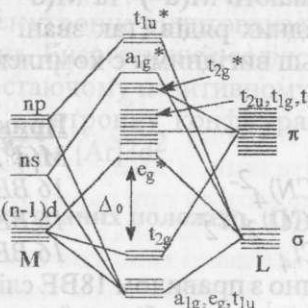


Схема МО октаедричного комплексу (σ - та π -зв'язок)

Крайні випадки:

зв'язуючі МО	повинні	} бути заселеними
незв'язуючі МО	можуть	
сильно антизв'язуючі МО	не повинні	

Клас II: Δ_0 набагато більше для металів 4d- та 5d-ряду (особливо у високих ступенях окиснення) та для σ -лігандів, що знаходяться посередині, або на початку спектрохімічного ряду.

- t_{2g} є незв'язуючою і може бути заселена 0÷6 електронами
- e_g^* є дещо більш виражено антизв'язуючою, в зв'язку з чим практично не заселяється.

Валентна оболонка містить в зв'язку з вищесказаним не більше 18 електронів. Подібне розщеплення Δ_0 проявляють також комплекси 3d-металів з лігандами високої сили поля (напр., CN^-).

Клас III: Δ_0 є максимальним для лігандів, що знаходяться на самому початку спектрохімічного ряду (такі хороші π -акцептори як CO, PF_3 , олефіни, ацени).

- t_{2g} стає при взаємодії з π -орбітальми ліганда зв'язуючою і повинна бути заселена 6 електронами
- e_g^* є сильно антизв'язуючою і залишається незаповненою

Це все приводить до того, що правило 18ВЕ загалом для цих систем виконується, якщо тільки стеричні фактори не чинять перепон для утворення 18-електронної оболонки [напр., $V(CO)_6$: 17 ВЕ; WMe_6 : 12 ВЕ]. Слід зазначити, що органіли перехідних металів попадають, як правило, в клас III.

Дещо особливе положення з вище наведеної точки зору займають $M(d^8)$ - та $M(d^{10})$ -комплекси. Для елементів у кінці перехідних рядів (так звані "пізні перехідні метали") енергетично більш вигідними є комплекси з 14 та 16 ВЕ, а не з 18 ВЕ.

Приклади

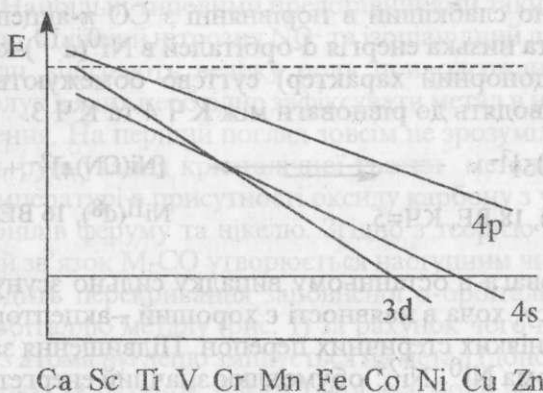
$Ni(CN)_4^{2-}$	$M(d^8)$	16 ВЕ	
$Rh(CO)_2Cl_2^-$		16 ВЕ	квадратно-планарні, КЧ=4
$AuCl_4^-$		16 ВЕ	

Згідно з правилом 18ВЕ слід було б очікувати КЧ 5, що дійсно реалізується для більш "ранніх" d^8 -перехідних металів: $Fe(CO)_5$, $(\eta^4-C_6H_8)(\eta^6-C_6H_6)Ru$, $Mn(CO)_5^-$.

	$M(d^{10})$
$Ag(CN)_2^-$	14 BE
R_3PAuCl	14 BE лінійні, $KY=2$

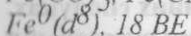
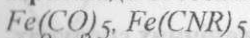
Якісне пояснення враховує при цьому наступне:

- (1) Принцип електронейтральності (Полінг, 1948)
- (2) π -Акцепторний характер лігандів
- (3) Зміну енергетичного розділення $(n-1)d$, ns та np орбіталей в межах одного перехідного ряду (див. нижче наведений графік)



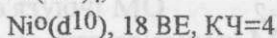
Із зростанням порядкового числа спостерігається спад всіх орбітальних енергій оскільки додаткові валентні електрони не достатньо екранують паралельно зростаючий заряд ядра. При цьому енергія $(n-1)d$ -електронів спадає швидше, ніж енергія ns та np -електронів, так як внутрішнє міжелектронне відштовхування для перших дещо менше, ніж для других. Енергетичне розділення s, p, d -орбіталей зростає також при зростаючому позитивному заряді ядра. Так, наприклад, Ca^0 має електронну конфігурацію $[Ar]4s^2$, тоді як ізоелектронний йон $Ti^{2+} - [Ar]3d^2$.

Приклади стосовно аргументації вищезгаданих положень (1)-(3).

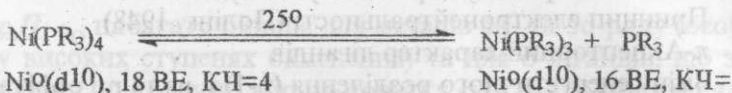


Енергії $d-, s-$ і p -орбіталей ще достатньо близькі; ефективний зворотній зв'язок $Fe \rightarrow CO$ із відносно великих $Fe(3d)$ -орбіталей

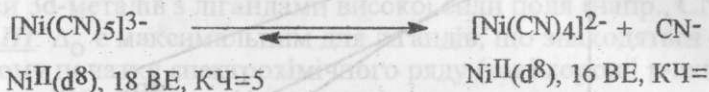
приводить до вирівнювання заряду і виконанню принципу електронейтральності.



але



Значно слабкіший в порівнянні з CO π -акцепторний характер PR_3 та низька енергія d-орбіталей в $\text{Ni}^0(d^{10})$ -конфігурації (слабкий π -донорний характер) суттєво обмежують зворотній зв'язок і приводять до рівноваги між КЧ 4 та КЧ 3.



Рівновага в останньому випадку сильно зсунута в бік 16 VE-комплексу, хоча в наявності є хороший π -акцепторний ліганд CN^- і немає ніяких стеричних перепон. Підвищення заряду центрального атома $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ обумовлює значний енергетичний спад для 3d в порівнянні з 4s та 4p. Можливість досягнення електронейтральності шляхом $\text{Ni}(3d\pi) \rightarrow \text{CN}\pi$ -взаємодії є обмеженою. Що ж стосується хлорид-йону, що в спектрохімічному ряді знаходиться значно далі, то для нього в аналогічному випадку можна зареєструвати лише 16 VE-комплекс $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Одночасна наявність $M(d^{10})$ -конфігурації і заряду на центральному атомі (Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} , Hg^{II}) веде до ще більш сильного енергетичного розділу між $(n-1)d$, ns та np АО. Результатом цього є вигідність утворення комплексів з 14 VE та координаційним числом 2 (лінійна будова). В цьому випадку зв'язок описується не $M(sp)$ -гібридними орбіталями, а $M(d_z^2s)$. Енергетично високолежачі $M(p)$ -орбітали залишаються при цьому незадіяними.

2.2.3. Основні типи хімічного зв'язку в металорганічних сполуках.

Виділяють три типи зв'язку метал-ліганд. При спарюванні двох електронів по одному від металу і ліганду утворюється звичайний ковалентний зв'язок. Такий зв'язок реалізується в

алкільних і арильних похідних перехідних металів, які подібні аналогічним сполукам неперехідних елементів. Якщо обидва електрони надаються лігандом то такий зв'язок називається донорно-акцепторним (σ -компонента) а при зворотній подачі електронної пари від металу до ліганду говорять про дативну π -компоненту.

Багато металорганічних лігандів можуть виступати π -донорами або π -акцепторами. Досить часто вони проявляють обидві ці властивості.

Розглянемо ліганди π -акцепторного типу і спробуємо пояснити утворення хімічного зв'язку між молекулами лігандів та атомом металу. Найбільш типовими представниками таких лігандів є оксид вуглецю, лінійний нітрозил NO та ізоціанідний ліганд CNR . Всі ці ліганди відіграють велику роль при одержанні координаційних сполук в яких необхідно зафіксувати метал в низьких ступенях окиснення. На перший погляд зовсім не зрозуміло, які сили спричиняють руйнування кристалічної ґратки металів вже при кімнатній температурі в присутності оксиду карбону з утворенням рідких карбонілів феруму та нікелю. Згідно з теорією молекулярних орбіталей зв'язок M-CO утворюється наступним чином. Перш за все проходить перекривання заповненої σ -орбіталі вуглецю з вільною σ -орбіталлю металу (рис. 1) за рахунок чого вільна електронна пара з атома вуглецю зміщується на метал (донорно-акцепторний зв'язок). За рахунок тільки такої взаємодії не можна сподіватись на утворення міцного зв'язку метал-вуглець, поскільки молекула CO має дуже незначну льюїсівську основність. В зміцненні цього зв'язку велику роль відіграє перекривання заповненої d -орбіталі металу з π^* -орбіталлю оксиду вуглецю. Як видно з рис. 2 таке перекривання приводить до утворення двох молекуляр-

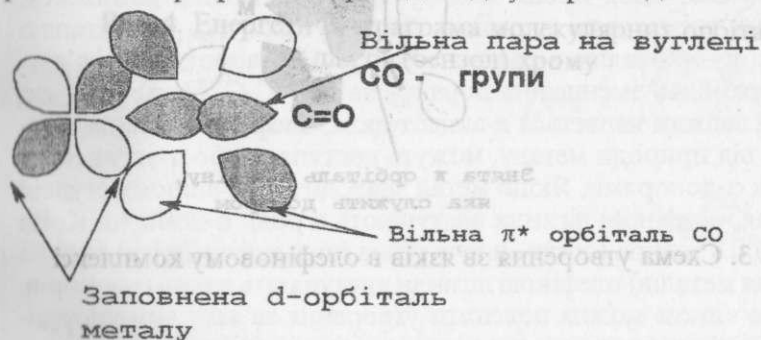


Рис. 1. Схема утворення зв'язків в молекулах карбонілів

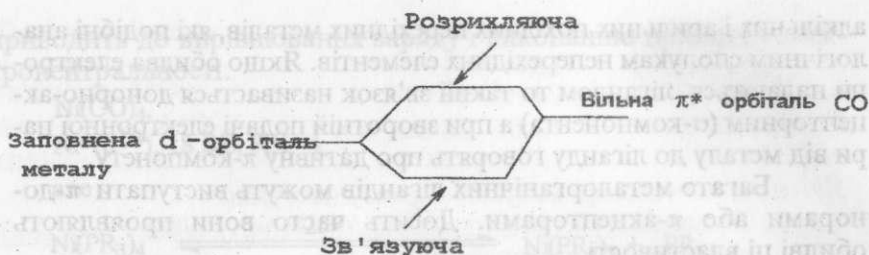


Рис. 2 Схема утворення молекулярних орбіталей карбонілу

них орбіталей: зайнятої зв'язуючої і пустої антизв'язуючої. За рахунок цієї орбіталі електронна густина з атома металу може зміщуватись на карбонільний ліганд (зворотнє зв'язування). Це призводить до підвищення основності молекули CO і до зміцнення зв'язку метал-вуглець, а також до зниження порядку зв'язку C=O

Є багато фізичних доказів існування зворотнього зв'язування. Так, наприклад, довжина зв'язку C-O в карбонільному ліганді більша а частота валентних коливань менша, ніж у вільному CO. Обидва ці факти відображають зниження порядку зв'язку, яке відбувається при координації.

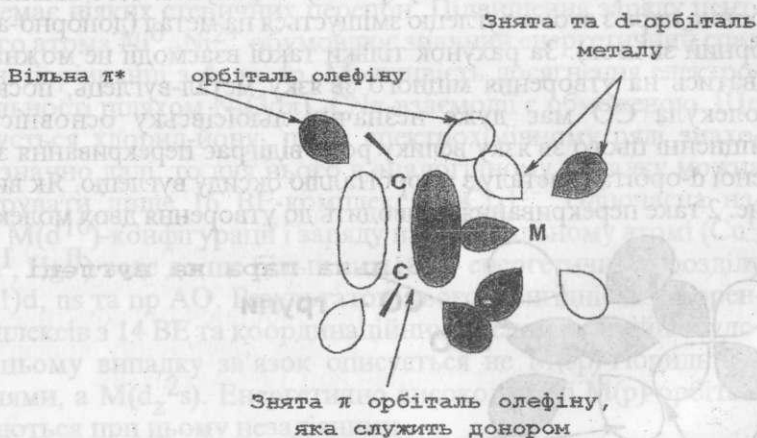


Рис. 3. Схема утворення зв'язків в олефіновому комплексі

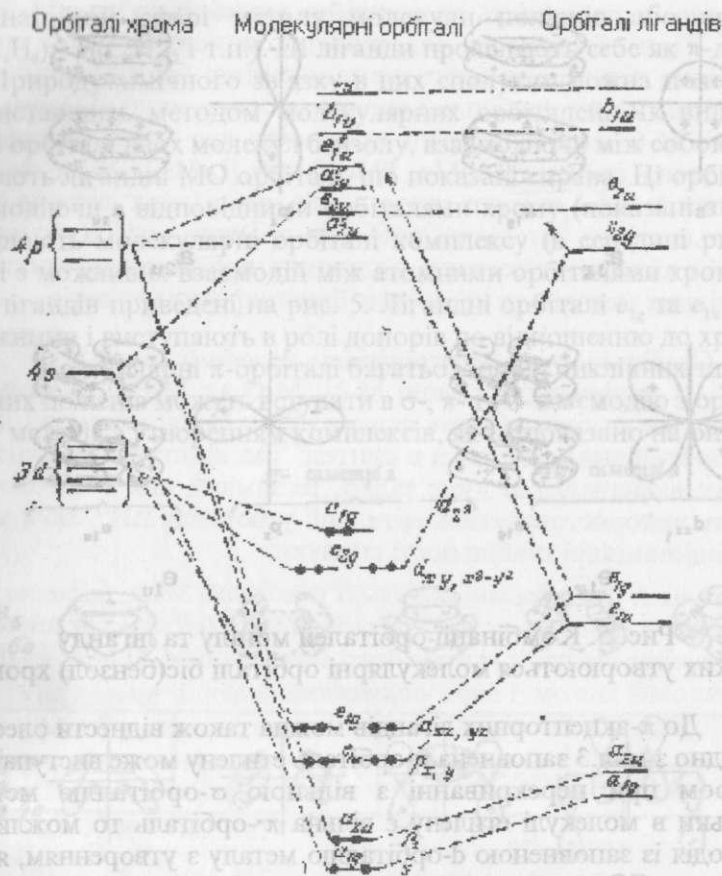


Рис. 4. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей для біс(бензол) хрому

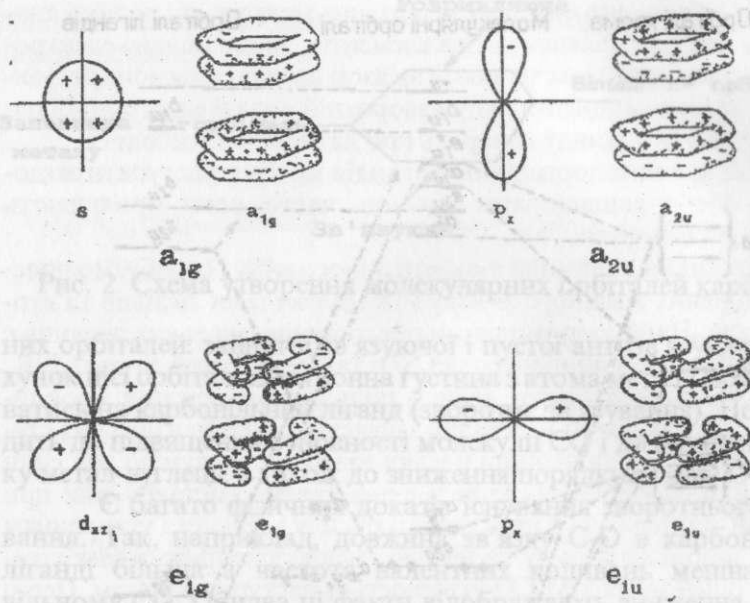


Рис. 5. Комбінації орбіталей металу та ліганду з яких утворюються молекулярні орбіталі біс(бензол) хрому

До π -акцепторних лігандів можна також віднести олефіни. Як видно з мал.3 заповнена π -орбіталь етилену може виступати σ -донором при перекриванні з вільною σ -орбітальною металу. Оскільки в молекулі етилену є вільна π -орбіталь то можлива її взаємодія із заповненою d -орбітальною металу з утворенням, як і у випадку з CO, двох нових молекулярних орбіталей комплексу. При цьому електронна густина делокалізується між d -орбітальною металу та π -орбітальною ліганду і в результаті зворотнього зв'язування проходить зменшення порядку зв'язку C-C. На відміну від CO, який завжди являється π -акцептором, олефінові ліганди в залежності від природи металу, можуть виступати або π -акцепторами, або ж σ -донорами. Якщо метал знаходиться у вищому ступені окиснення, олефінові ліганди виступають в ролі σ -донорів. Коли ж на металі є значна електронна густина (низькі формальні ступені окиснення металів) олефінові ліганди виступають в ролі σ -донорів. Таким же чином можна пояснити утворення зв'язку при координації алкінів, які являються досить хорошими π -акцепторами.

Відомо багато металорганічних сполук, які містять в ко-

ординаційній сфері металу молекули полієнів або аренів ($\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ і т.п.). Ці ліганди проявляють себе як π -донори. Природу хімічного зв'язку в цих сполуках можна пояснити скориставшись методом молекулярних орбіталей. Як видно з рис. 4 орбіталі двох молекул бензолу, взаємодіючи між собою, утворюють лігандні МО орбіталі, що показані справа. Ці орбіталі, взаємодіючи з відповідними орбіталями хрому (показані зліва), утворюють молекулярні орбіталі комплексу (в середині рис.4). Деякі з можливих взаємодій між атомними орбіталями хрому та МО лігандів приведені на рис. 5. Лігандні орбіталі e_{1g} та e_{1u} є заповненими і виступають в ролі донорів по відношенню до хрому.

Молекулярні π -орбіталі багатьох інших циклічних та ациклічних полієнів можуть вступати в σ -, π - та δ -взаємодію з орбіталями металів з утворенням комплексів, як це показано на рис. 6.

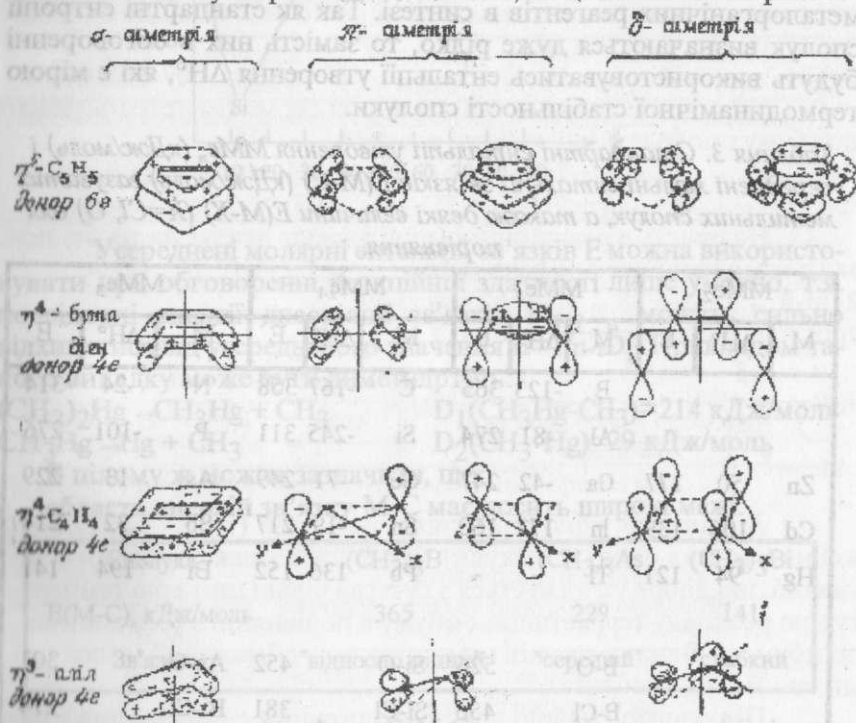


Рис. 6. Симетрія взаємодії орбіталей металу і молекулярних орбіталей деяких циклічних та ациклічних полієнів.

2.3. Енергія, полярність та реакційна здатність зв'язку М-С

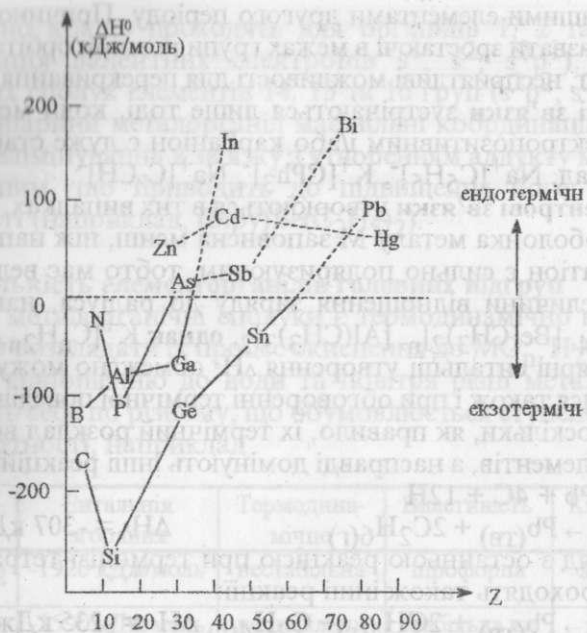
При обговоренні властивостей металорганічних сполук необхідно чітко розрізняти термодинамічні (стійка/нестійка) та кінетичні (інертна/лабільна) характеристики сполук. Одинарний зв'язок М-С можна зустріти практично для кожного елемента періодичної системи ($MgMe_2$, PMe_3 , $MeBr$, $[LaMe_6]^{3-}$, WMe_6 та багато інших). Що стосується органілів перехідних металів та їх стабільності то тут діють особливі правила, які базуються на значній кількості досяжних валентних орбіталей та схильності перехідних металів до утворення багатократних зв'язків.

2.3.1. Стабільність елементорганілів головних підгруп

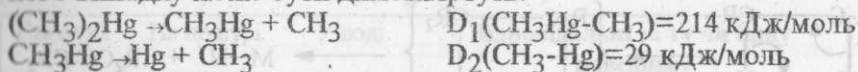
В порівнянні з силою М-Н, М-О та М-Нal зв'язок М-С вважається слабким. Однак якраз в цьому полягає привабливість металорганічних реагентів в синтезі. Так як стандартні ентропії сполук визначаються дуже рідко, то замість них в обговоренні будуть використовуватись ентальпії утворення ΔH° , які є мірою термодинамічної стабільності сполуки.

Таблиця 3. Стандартні ентальпії утворення MMe_n (кДж/моль) і усереднені мольні ентальпії зв'язків $E(M-C)$ (кДж/моль) газуватих метильних сполук, а також деякі величини $E(M-X)$ ($X=Cl, O$) для порівняння.

MMe_2			MMe_3			MMe_4			MMe_3		
М	ΔH°	E	М	ΔH°	E	М	ΔH°	E	М	ΔH°	E
			B	-123	365	C	-167	358	N	-24	314
			Al	-81	274	Si	-245	311	P	-101	276
Zn	50	177	Ga	-42	247	Ge	-71	249	As	13	229
Cd	106	139	In	173	160	Sn	-19	217	Sb	32	214
Hg	94	121	Tl	-	-	Pb	136	152	Bi	194	141
			B-O		526	Si-O		452	As-O		301
			B-Cl		456	Si-Cl		381	Bi-Cl		274
			Al-O		500	Si-F		565			
			Al-Cl		420	Sn-Cl		323			



Усереднені молярні ентальпії зв'язків E можна використовувати при обговоренні реакційної здатності лише умовно, т.я. послідовні енергії дисоціації зв'язків $D_{1,2,\dots,n}$ можуть сильно відхилятися від усередненого значення $E = 1/n \cdot \sum D_i$. Прикладом такого випадку може бути диметилртуть:



В цілому ж можна зазначити, що:

- область енергій зв'язку М-С має досить широкі межі:

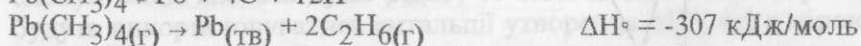
Сполука	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$
$E(\text{M}-\text{C}), \text{кДж/моль}$	365	229	141
Зв'язок	"відносно міцний"	"середній"	"слабкий"

- усереднена енергія зв'язку $E(\text{M}-\text{C})$ спадає в межах однієї підгрупи періодичної системи із зростанням порядкового номера елемента. Ця тенденція має аналогічний характер для зв'язків ме-

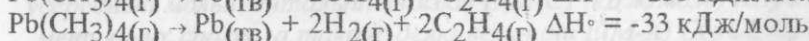
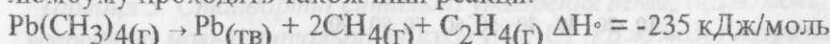
талів з іншими елементами другого періоду. Причиною цього можна назвати зростаючі в межах групи розміри орбіталей і, як результат, несприятливі можливості для перекривання.

- іоногенні зв'язки зустрічаються лише тоді, коли метал M є дуже електропозитивним і/або карбаніон є дуже стабільним, наприклад: $Na^+[C_5H_5]^-$, $K^+[CPh_3]^-$, $Na^+[C\equiv CH]^-$.
- багатоцентрові зв'язки утворюються в тих випадках, коли валентна оболонка металу M заповнена менш, ніж наполовину і M^{n+} -катион є сильно поляризуючим, тобто має велике значення величини відношення заряду до радіуса, наприклад: $(LiCH_3)_4$, $[Be(CH_3)_2]_n$, $[Al(CH_3)_3]_2$, однак $K^+[C_nH_{2n+1}]^-$.

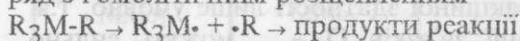
Молярні ентальпії утворення ΔH° обмежено можуть використовуватися також і при обговоренні термічної поведінки металорганілів, оскільки, як правило, їх термічний розклад веде не до утворення елементів, а насправді домінують інші реакційні шляхи



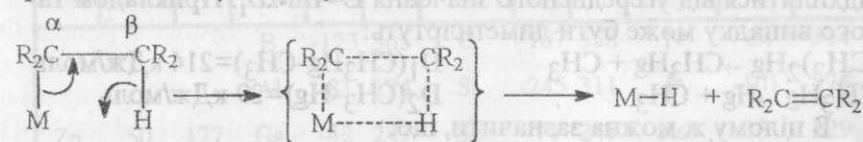
Поряд з останньою реакцією при термолізі тетраметилплумбуму проходять також інші реакції:



Наявність в реакційній суміші алкенів вказує на те, що поряд з гомолітичним розщепленням



протікає також β -елімінування



Локальний характер шляхів розкладу (тобто їх проходження в межах однієї молекули) обумовлює зниження енергії активації, що добре узгоджується з суттєво більш низькою температурою розкладу тетраетилплумбуму в порівнянні з тетраметилплумбумом. Однак останній шлях розкладу обмежений молекулами, які мають β -водень.

Ще однією умовою для проходження β -елімінування є наявність вільних валентних орбіталей металу, здатних до взаємодії з електронною парою $C\beta-H$ -атома. Можна в зв'язку з цим зазначити, що процеси β -елімінування при розкладі органілів типу

MR_{II} значно краще проходять для органілів 1, 2 та 13 груп (конфігурація валентних електронів s^1, s^2, s^2p^1), ніж для відповідних сполук елементів 14, 15 та 16 груп (s^2p^2, s^2p^3, s^2p^4). Якщо ж бінарний металорганілі має вільні координаційні місця, то шлях β -елімінування в зв'язку з утворенням аддукту може бути заблокованим, що приводить до підвищення його термічної стабільності (наприклад, $(\text{bipy})\text{Ve}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$).

2.3.2. Лабільність елементорганілів головних підгруп

Всі металорганічні сполуки є термодинамічно нестабільними якщо розглядати їх процес окиснення до $\text{MO}_n, \text{H}_2\text{O}$ та CO_2 . Однак по відношенню до води та повітря різні металорганіли проявляють себе по різному, що обумовлюється ступенем їх кінетичної інертності, наприклад

	Ентальпія згоряння	Термодинамічно	Властивість	Кінетично
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-1920 кДж/моль	нестабільна	пірофорна	лабільна
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	-3590 кДж/моль	нестабільна	стабільна на повітрі	інертна

Особливо лабільними по відношенню до O_2 та H_2O є металорганіли, які мають вільні електронні пари або енергетично глибоколежачі вільні орбіталі і в яких зв'язок М-С сильно поляризований (див. нижченаведену таблицю)

Сполука	На повітрі	У воді	Відповідальні за ту чи іншу поведінку
Me_3In	пірофорний	гідролізує	Електронна дірка на індіі, полярність зв'язку
Me_4Sn	інертний	інертний	Sn добре екранований, полярність зв'язку невисока
Me_3Sb	пірофорний	інертний	Вільна електронна пара на Sb
Me_3B	пірофорний	інертний	Електронна дірка на В закрита за рахунок гіперкон'югації, полярність зв'язку невисока
$(\text{Me}_3\text{Al})_2$	пірофорний	гідролізує	Електронна дірка на Al в мономері, нуклеофільний напад через $3d(\text{Al})$ орбіталі, полярність зв'язку висока

Сполука	На повітрі	У воді	Відповідальні за ту чи іншу поведінку
SiH_4	пірофорний	гідролізує	Si погано екранований стерично і відноснобагатий на електрони
SiCl_4	інертний	гідролізує	Полярність зв'язку Si-Cl висока, Si збіднений на електрони, нуклеофільний напад через 3d-(Si) орбіталі
SiMe_4	інертний	інертний	Si добре екранований стерично, полярність зв'язку Si-C незначна

Сполука	На повітрі	У воді	Відповідальні за ту чи іншу поведінку
$\text{Zn(CH}_3)_2$	пірофорний	гідролізує	Zn погано екранований стерично і відноснобагатий на електрони
ZnCl_2	інертний	гідролізує	Полярність зв'язку Zn-Cl висока, Zn збіднений на електрони, нуклеофільний напад через 3d-(Zn) орбіталі
ZnMe_2	інертний	інертний	Zn добре екранований стерично, полярність зв'язку Zn-C незначна

Важливість в реакційній суміші алкенил вказує на те, що по-особливо важливою поведінкою є окиснення до $\text{O}=\text{C}$ та $\text{N}=\text{O}$ з Me -группами. Це відбувається внаслідок високої полярності зв'язку $\text{M}-\text{C}$ окисненого сполуку (де M - метал).

Сполука	На повітрі	У воді	Відповідальні за ту чи іншу поведінку
Me_2Si	пірофорний	гідролізує	Електронна дія на іоні Si^{2+} локалізована на зв'язку $\text{Si}-\text{C}$
Me_2SiH_2	інертний	інертний	Локалізована електронна дія на зв'язку $\text{Si}-\text{H}$
Me_2SiCl_2	інертний	гідролізує	Електронна дія на Si зводиться до нуля
Me_2SiBr_2	інертний	гідролізує	Електронна дія на Si зводиться до нуля
Me_2SiI_2	інертний	інертний	Електронна дія на Si зводиться до нуля
Me_2SiF_2	інертний	інертний	Електронна дія на Si зводиться до нуля

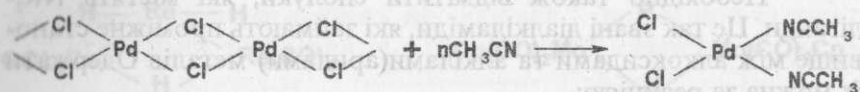
Розділ 3.

Огляд металорганічних сполук перехідних металів по типам лігандів

Розглянемо більш детально методи одержання та хімічні властивості різних металорганічних сполук, розділивши їх на класи по типам лігандів. Розпочнемо з розгляду найпростіших лігандів, переходячи потім до більш складних.

3.1. Галогеніди (F, Cl, Br, I)

Галогенід іони являються типовими донорами електронів. При входженні до координаційної сфери металу вони можуть бути термінальними або ж містковими, донуючи при цьому два чи чотири електрони, відповідно. Досить часто, за рахунок утворення місткових зв'язків молекули димеризуються або ж утворюють довгі полімерні ланцюги, які легко руйнуються різними донорними розчинниками, як це показано на схемі:

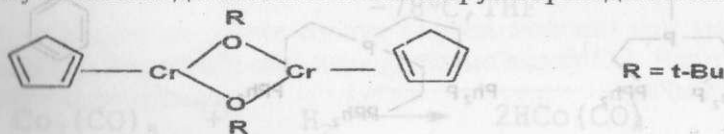


Відомо мало металорганічних комплексів до складу яких входить фторидний ліганд, в той час як комплекси з йодидним лігандом значно більш поширені і мають практичне значення.

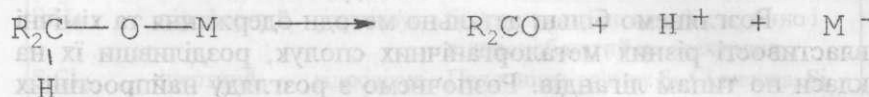
3.2. Кисневмісні ліганди.

Кисень, який входить до складу ряду простих молекул (H_2O , ТГФ, ДМФА, Diox і т.п.) легко координується до металів виступаючи при цьому двоелектронним донором. Входження в координаційну сферу термічно нестійких комплексів таких молекул, як діоксану, тетрагідрофурану і інших, часто сприяє їх стабілізації. ($\text{Me}_2\text{Ti} \cdot \text{Diox}$, $\text{Ph}_2\text{Ti} \cdot \text{THF}$).

Велике значення в металорганічній хімії мають сполуки які містять алкокси-групи, зв'язані з атомом металу. Алкокси-група може бути термінальною або ж містковою, донуючи при цьому два або чотири електрони, відповідно. Приклад комплексу в якому міститься дві місткові алкокси-групи приведений нижче



Алкоксида металів в яких є β -СН- зв'язок можуть відновлювати перехідні метали по механізму переносу гідрид-іону, даючи альдегіди або кетони:



3.3. Азотовмісні ліганди.

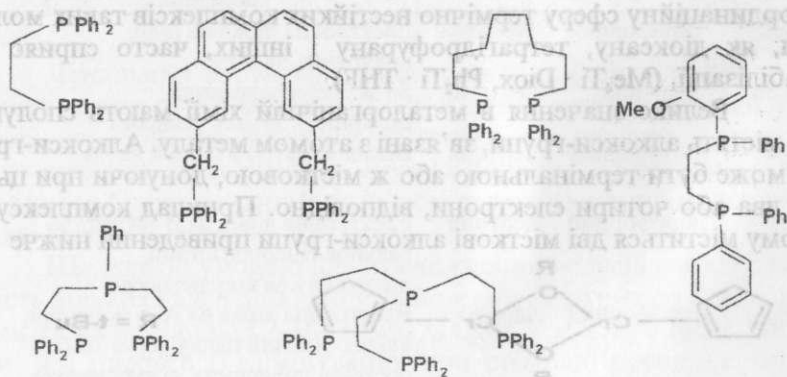
Серед лігандів, які містять атоми азоту і здатні виступати донорами електронів, слід відмітити добре відомі в класичній координаційній хімії аміак, різні аміни та діаміни. Але вони рідко використовуються в металорганічній хімії, де часто використовують піридин, дипіридил та фенантролін. Ці ліганди, як правило, стабілізують термічно нестабільні комплекси зі зв'язками метал-вуглець ($\text{Me}_4\text{Ti} \cdot 2\text{Pu}$, $\text{Me}_4\text{Ti} \cdot \text{Dipy}$)

Необхідно також відмітити сполуки, які містять NR_2 -ліганди. Це так звані діалкіламіди, які займають проміжне становище між алкоксидами та алкілами(арилами) металів. Одержати їх можна за реакцією:



3.4. Фосфінові ліганди.

Третинні фосфіни є найбільш поширеними лігандами металорганічної хімії. Відомо дуже багато комплексів перехідних металів, які містять третинні фосфіни в ролі лігандів. Окрім монодентатних, відома велика кількість самих різноманітних за будовою полідентатних фосфінових лігандів, деякі з яких приведені нижче:

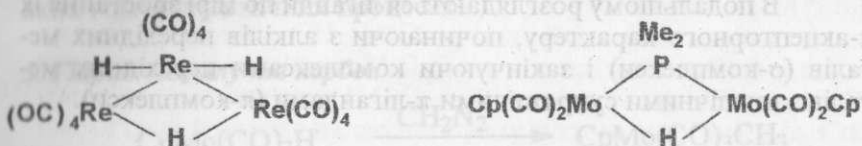


Важливою структурною властивістю фосфінового ліганда є його об'єм. Об'ємні фосфіни при координації стараються розміститись в транс-положенні один відносно другого. Введення фосфінів з певною геометрією молекули в координаційну сферу металу дає можливість сильно впливати на її склад та будову.

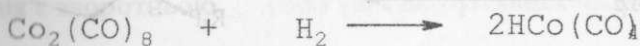
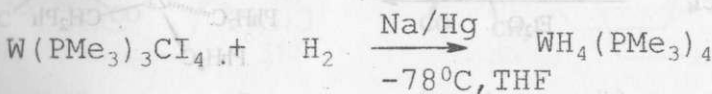
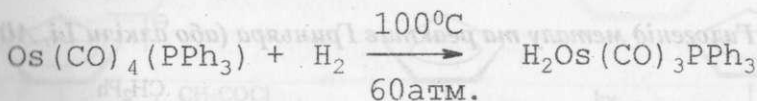
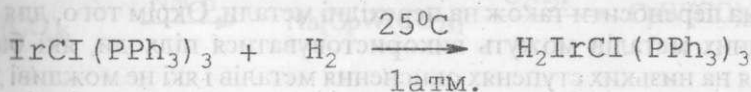
3.5. Гідриди

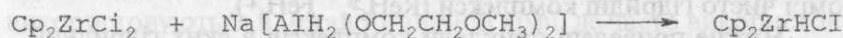
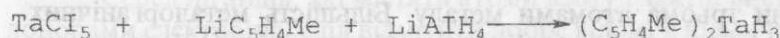
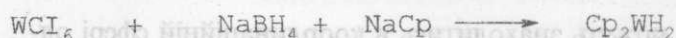
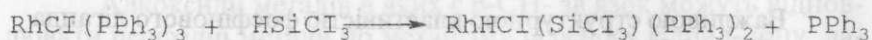
Гідриди можуть знаходитись в координаційній сфері одного металу (термінальний гідрид) або ж бути містковим між двома чи трьома атомами металу. Більшість металорганічних комплексів одночасно з гідридом містять і інші ліганди, хоч відомі і чисто гідридні комплекси (ReH_6^2- , FeH_6^4-).

Нижче приведені приклади комплексів в яких гідридний ліганд виконує місткові функції:



Гідридні комплекси відіграють виключно важливу роль, як в синтезі нових металорганічних комплексів, так і в проходженні каталітичних реакцій. Враховуючи це розглянемо найбільш поширені методи одержання гідридних комплексів





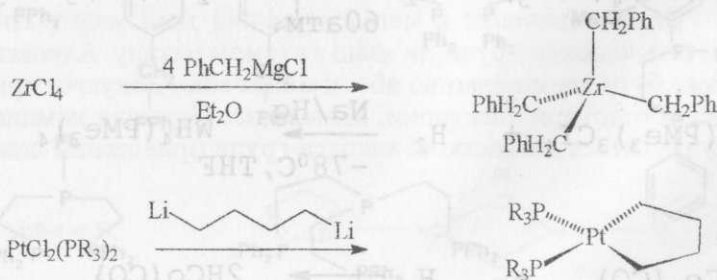
В подальшому розглядаються ліганди по мірі зростання їх π -акцепторного характеру, починаючи з алкілів перехідних металів (σ -комплекси) і закінчуючи комплексами перехідних металів з циклічними супряженими π -лігандами (π -комплекси).

3.6. σ -Донорні ліганди в органілах перехідних металів

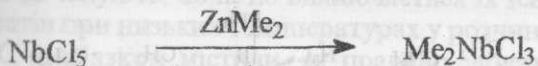
3.6.1. Методи отримання алкілів та арилів перехідних металів.

Деякі з методів синтезу органілів металів головних підгруп можна переносити також на перехідні метали. Окрім того, для перехідних металів можуть використовуватися підходи, які базуються на низьких ступенях окиснення металів і які не можливі для елементів головних підгруп.

1. Галогенід металу та реактив Грин'єра (або алкіли Li, Al).



Поряд з сильними карбаніонними органілами літію та магнію можуть використовуватися також органіли інших металів, зокрема Al, Zn, Hg, Sn, які дозволяють часткове заміщення окремих галогенідних лігандів.

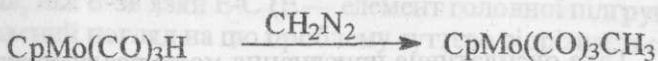


2. Гідрид металу та алкен (реакція гідрометалування)

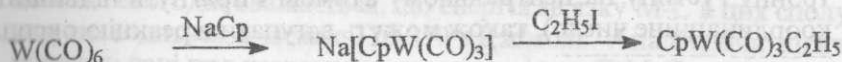
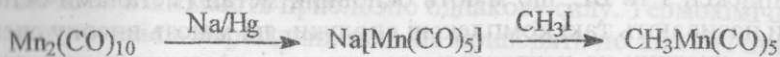


Входження олефіну в зв'язок М-Н відіграє вирішальну роль в деяких гомокаталітичних процесах.

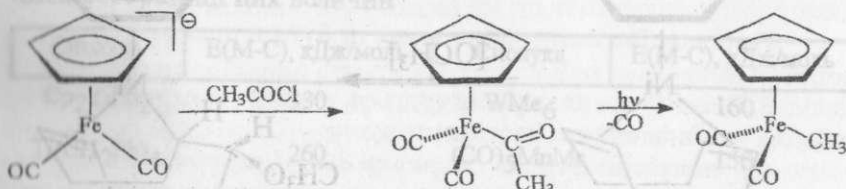
3. Гідрид металу та карбен



4. Карбонілметалат та алкілгалогенід



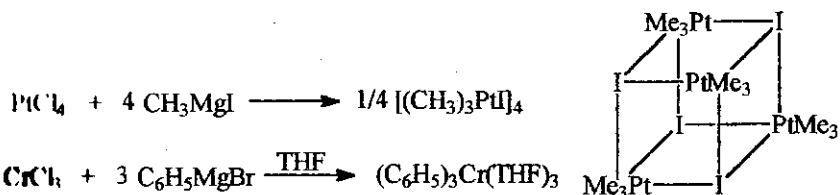
5. Карбонілметалат та ацилгалогенід



Багато подібних сполук (ацилів металів) при термічній або фотохімічній обробці втрачають молекулу CO. Часто ця реакція є зворотною.

3.6.2. Деякі властивості σ -органілів перехідних металів

Ранні спроби синтезу бінарних алкільних або арильних комплексів перехідних металів, таких, наприклад, як диетилферум та триметилнікель, показали, що такі сполуки при нормальних умовах не існують, хоча не виключається їх існування у вигляді сольватів при низьких температурах у розчині. Відомі сполуки з М-С σ -зв'язком містили, як правило, додаткові ліганди іншої природи (η^5 -C₅H₅, CO, PR₃ або галогени).



Іншими прикладами в цьому ракурсі можуть бути сполуки CrFe(CO)₃CH₃, CH₃Mn(CO)₅ та ін. Всі ці факти приводили до висновку, що σ -зв'язки М-С (М — перехідний метал) в цілому слабкіші, ніж σ -зв'язки Е-С (Е — елемент головної підгрупи). Однак сучасний погляд на цю проблему суттєво відрізняється. Співставлення силових констант $k(\text{M}-\text{C})$ в сполуках $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ (М=Si ($k=2,93 \text{ N cm}^{-1}$), Ge (2,72), Sn (2,25), Pb (1,90), Ti (2,28)) показує, що ці зв'язки мають приблизно однакову силу. Термохімічні дані для органілів перехідних металів приводять до аналогічних висновків і сьогодні вважається, що енергія зв'язку М-С в цих сполуках знаходиться в межах 120-350 кДж/моль. Аналізуючи нижче наведені дані про усереднену енергію зв'язку Е(М-С) слід мати на увазі, що вони не являють собою реальні індивідуальні енергії дисоціації зв'язку. Останні знаходяться скоріше за все ближче до нижньої границі цих величин

Сполука	E(M-C), кДж/моль	Сполука	E(M-C), кДж/моль
Cr ₂ TiPh ₂	330	WMe ₆	160
Ti(CH ₂ Ph) ₄	260	(CO) ₅ MnMe	150
Zr(CH ₂ Ph) ₄	310	(CO) ₅ ReMe	220
TaMe ₅	260	CrPtMe ₃	160

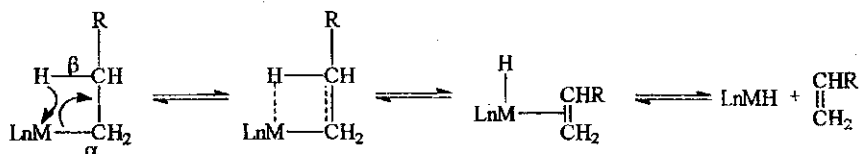
Незважаючи на велике фундаментальне значення наведених даних енергії зв'язків М-С ні в якому разі не можна вважати надійними, оскільки вони визначалися за допомогою різних підходів (термохімічні, фотохімічні, кінетичні та ін.).

Надійно встановленим можна все ж вважати те,

- що зв'язок М-С є слабшим, ніж зв'язок з іншими елементами головних підгруп
- що енергія зв'язків М-С зростає із збільшенням порядкового номера металу (на відміну від елементів головних підгруп)
- що при оцінці сили зв'язування необхідно враховувати стеричні фактори (напр., $TaMe_5$ та WMe_6).

Окрім того слід зазначити, що проблеми з отриманням бінарних органілів перехідних металів пояснюються в першу чергу не їх низькою термодинамічною стабільністю, а скоріше високою кінетичною лабільністю. В зв'язку з цим важливим стратегічним моментом при синтезі сполук розглядуваного класу є блокування шляхів їх розпаду.

Одним з основних механізмів розпаду, як уже згадувалося, є β -елімінування з утворенням гідриду металу та олефіну:



Експериментальним доказом шляху β -елімінування є утворення дейтериду міді в процесі нижче наведеного термолізу:



Процеси β -елімінування можуть бути в деяких випадках зворотними.

β -Елімінування пригнічується, тобто σ -органіли перехідних металів будуть інертними, коли:

(а) *утворення алкенів стерично або енергетично не вигідне*
 Інертні σ -комплекси перехідних металів утворює, наприклад, силанеопентил, $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, оскільки подвійний зв'язок $\text{C}=\text{Si}$ не є характерним (VOR_3 , CrR_4).

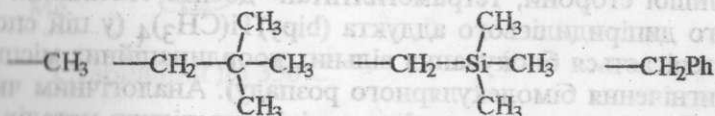
Норборніл



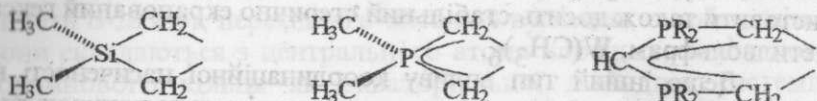
в зв'язку з особливостями його стеричної будови стабілізує в бінарних комплексах MR_4 дуже рідкісні ступені окиснення: $Cr(IV)$, $Mn(IV)$, $Fe(IV)$ та $Co(IV)$.

(б) у органічного ліганда відсутній водень у β -положенні
С-ліганди без β -водню

монодентатні:



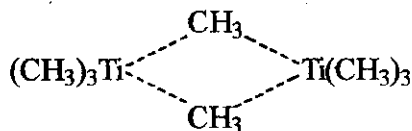
бідентатні:



Переконливим свідченням розглядуваної тези є порівняння термічної стабільності деяких металорганічних сполук. Так, якщо тетраетилтитан стійкий лише до -80°C , а тетраметилтитан розкладається при -40°C , то відповідний неопентильний комплекс, $Ti[CH_2C(CH_3)_3]_4$ є стабільним до $+90^\circ\text{C}$. Те ж саме спостерігається і для відповідних сполук циркону: тоді як $ZrPh_4$ виділити неможливо, а $Zr(CH_3)_4$ розкладається вже при -15°C , то тетрабензилциркон, $Zr(CH_2Ph)_4$ стійкий аж до температури його топлення, $+132^\circ\text{C}$.

(в) центральний атом є координаційно насиченим

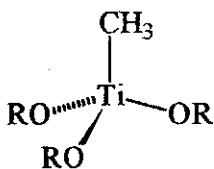
Цей аспект можна продемонструвати на прикладі різних властивостей тетраметилтитану та тетраметилплюмбуму. Якщо перший розкладається вже при -40°C , то другий може бути перегнаний при $110^\circ\text{C}/1$ бар (незважаючи на меншу силову константу $M-C$ зв'язку!!!). Розклад $Ti(CH_3)_4$ проходить, очевидно, через бімолекулярний механізм з утворенням зв'язку $Ti-C-Ti$.



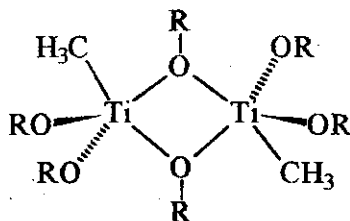
Утворення такого димера можливе за рахунок досяжності вільних орбіталей титану. Для $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ такий механізм розпаду був би не вигідним, оскільки в розпорядженні п्लомбуму знаходяться лише енергетично високо розміщені зовнішні d-орбіталі.

З іншої сторони, тетраметилтитан досить стабільний у формі його дипіридилієвого аддукта $(\text{bipy})\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ (у цій сполуці спостерігається блокування вільних координаційних місць, або ж пригнічення бімолекулярного розпаду). Аналогічним чином може бути пояснена інертність алкілів перехідних металів з циклопентадієніл-лігандом, для яких виконується правило 18ВЕ. Лабільному, координаційно ненасиченому $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$ можна протиставити також досить стабільний стерично екранований гексаметилвольфрам, $\text{W}(\text{CH}_3)_6$.

Децю інший тип впливу координаційної насиченості на кінетичну стабілізацію сполук можна спостерігати на прикладі сполук CH_3TiX_3 ($\text{X}=\text{галоген, OR, NR}_2$). Кріоскопічні дослідження сполук $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{OR})_3$ показали для $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_3$ лише дуже незначне утворення асоціатів, тоді як $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ знаходиться в розчинах переважно у вигляді димерів з алкоксидними містками



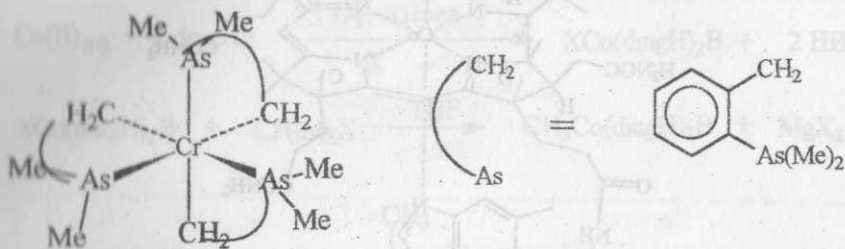
R=ізопропіл



R=етил

Підтвердженням цьому фактові є He(II)-фотоелектронні спектри, які свідчать про помітне змішування незаселених орбіталей титану та повністю заселених орбіталей атомів кисню. Така π -донорна дія відіграє свою роль також і в інших комплексах типу RTiX_3 , причому її сила змінюється в ряду: $\text{NR}_2\text{-OR-Cl}$.

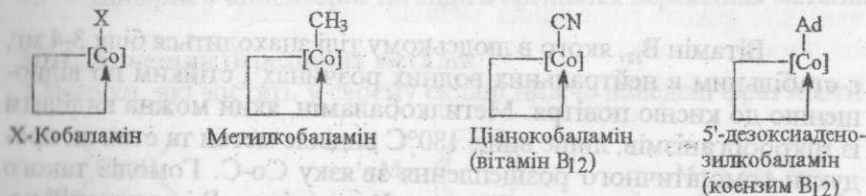
Виконання всіх трьох вище обговорених критеріїв (а)-(в) приводить до сполуки з надзвичайно високою термічною стабільністю:

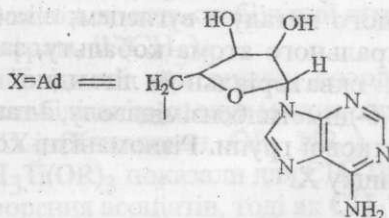
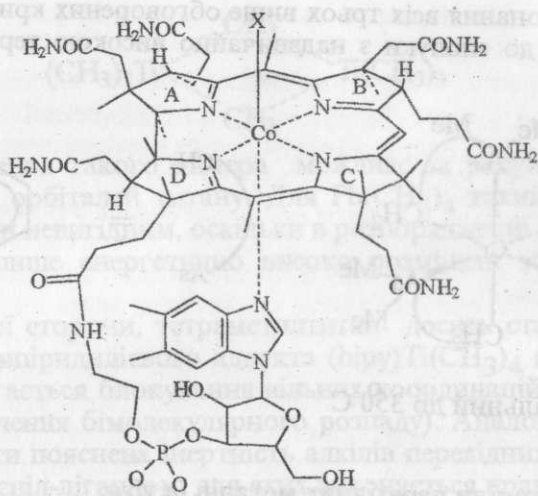


Стабільний до 350 C

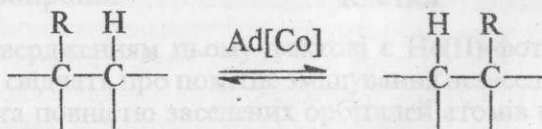
3.6.3. σ -Органіли перехідних металів *in vivo*.

Єдиним до цього часу класом природних сполук, які містять σ -зв'язок перехідного металу з вуглицем, є кобаламіни. Вони складаються з центрального атома кобальту, заміщеного корринового кільця як екваторіальної лігандної системи, аксіальних лігандів X та 5,6-диметилбензімідазолу, а також рибофуранозилфосфату як місткової групи. Різноманітні кобаламіни розрізняються типом залишку X.



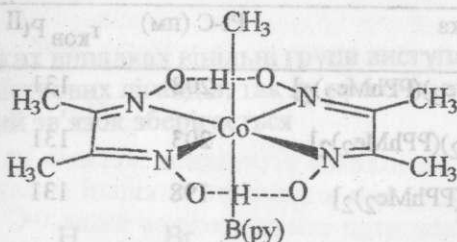
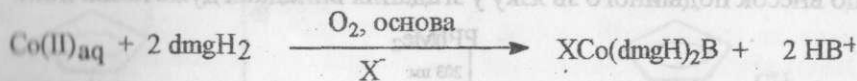


Вітамін V_{12} , якого в людському тілі знаходиться біля 3-4 мг, є стабільним в нейтральних водних розчинах і стійким по відношенню до кисню повітря. Метилкобаламін, який можна виділити із мікроорганізмів, лише вище 180°C виділяє метан та етан як продукти гомолітичного розщеплення зв'язку $\text{Co}-\text{C}$. Гомоліз такого роду може бути викликаний також фотохімічно. В ізомеразній реакції V_{12} -коензим каталізує 1,2-зсув алкільних залишків:



Прагнення механістично пояснити ці та інші реакції привели до дуже широкого розвитку металорганічної хімії кобаламі-

нів, а також їх модельних сполук, зокрема кобалоксимів. Останні досить легко можна отримати із солей Co(II), диметилгліоксиму, основи та алкілюючого засобу.



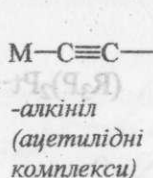
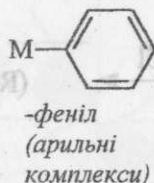
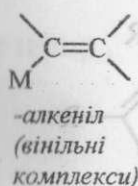
В наведеній сполуці,

біс-(диметилгліоксимато)(метил)(піридин)кобальт або метилкобалоксим, довжини зв'язків $d(\text{Co}-\text{N}_{\text{екв}})$ та $d(\text{Co}-\text{C})$ точно відповідають аналогічним величинам в V_{12} -коензимі, що робить дослідження сполук цього класу дуже цікавим і перспективним.

3.7. σ -Донорні/ π -акцепторні ліганди в органілах перехідних металів

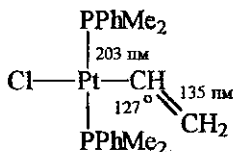
3.7.1. Алкеніли перехідних металів

Сполуки, які містять у своєму складі нижче наведені фрагменти



знаходяться в області між комплексами "чистих" σ -донорних лігандів (алкіли перехідних металів) та великим класом комплексів з σ -донорними/ π -акцепторними лігандами (CO, фосфани та ін.). Незаповнені π^* -орбіталі алкенільних, алкінільних та арильних залишків теоретично можуть вступати у взаємодію із занятыми d-

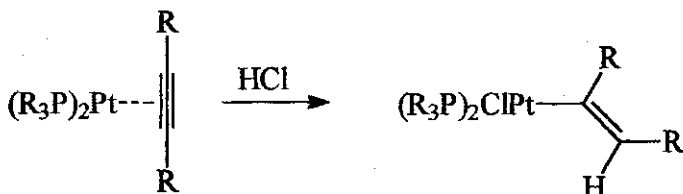
орбіталами металів з утворенням багатократних зв'язків. Наявність останнього повинна була б відобразитися у скороченні відстаней М-С. Однак багаточисельні структурні дані вказують на те, що внесок подвійного зв'язку у згаданих випадках дуже незначний.



Сполука	Pt-C (пм)	$r_{\text{КОВ Pt II}}$	$r_{\text{КОВ C}}$
транс-[PtCl(CH ₂ SiMe ₃)(PPhMe ₂) ₂]	208	131	77 (sp ³)
транс-[PtCl(CH=CH ₂)(PPhMe ₂) ₂]	203	131	67 (sp ²)
транс-[PtCl(C≡CPh)(PPhMe ₂) ₂]	198	131	60 (sp)

Відстані Pt-C в кожному із вказаних випадків більші за суму ковалентних радіусів платини та вуглецю (в будь-якому стані гібридизації), що вказує на відсутність внеску в зв'язок π-складової. У випадку наявності зворотнього π-дативного зв'язку Pt(dπ)→C(рл*) слід було б також очікувати дещо збільшеної довжини зв'язку d(C-C), що також не спостерігається.

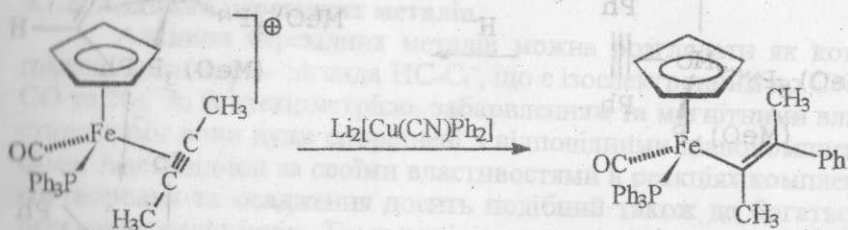
Поряд із загальними методиками отримання, які характерні для алкілів перехідних металів (див. вище), для отримання вінілвмісних сполук існує додатковий шлях, який полягає в окиснювальному приєднанні галогеноводню до алкінових комплексів:



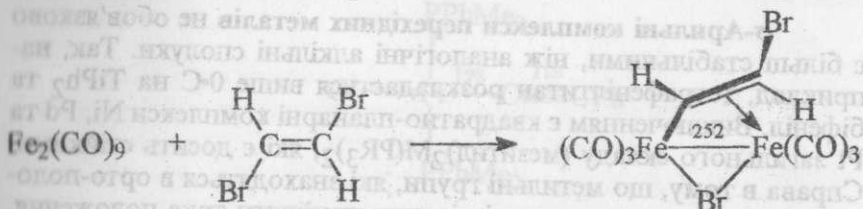
Цис-протонування по відношенню до металу дозволяє передбачити, що однією з попередніх стадій приєднання є протонування металу.

σ-Алкеніли перехідних металів можуть також бути отриманими шляхом нуклеофільного приєднання до катіонних алкі-

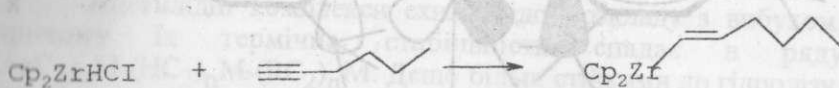
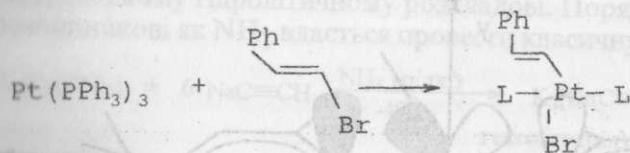
нових комплексів. В цих випадках утворюються транс-вінільні комплекси, оскільки нуклеофіл атакує переважно із незакомплексованої сторони

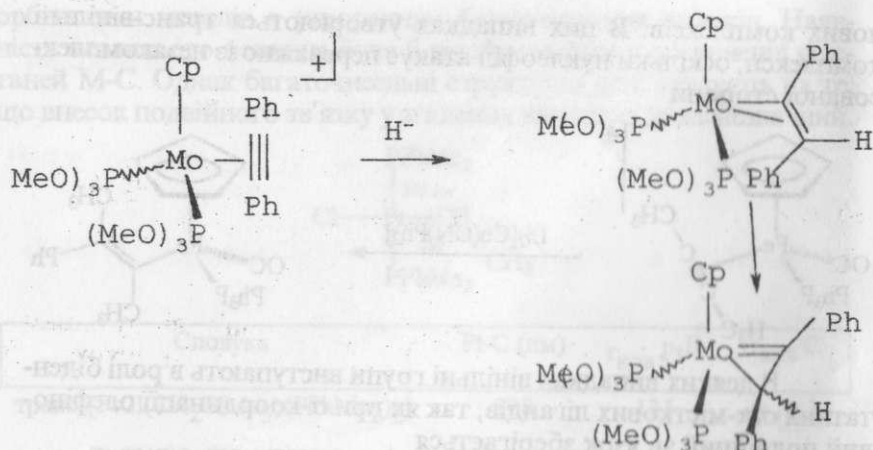


В деяких випадках вінільні групи виступають в ролі бідентатних σ/π -місткових лігандів, так як при σ -координації олефіновий подвійний зв'язок зберігається

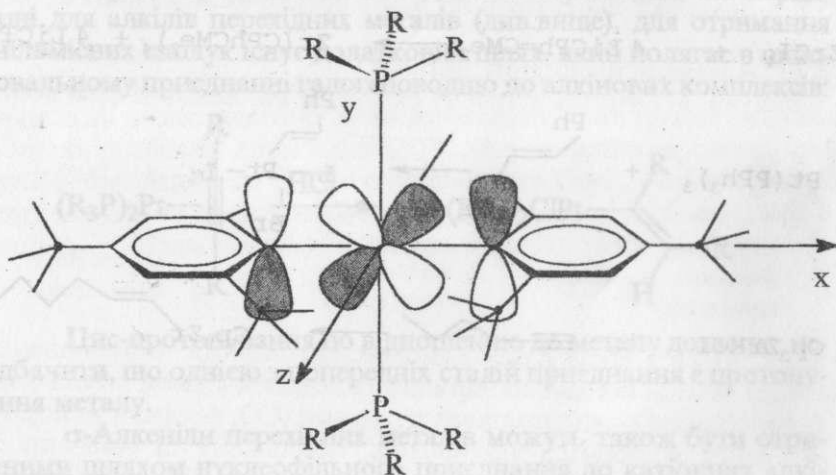


Нижче наведено приклади іще декількох реакцій по одержанню σ -алкенільних комплексів перехідних металів.





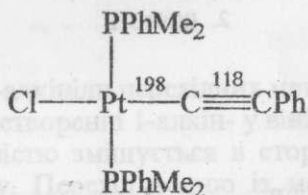
σ -Арильні комплекси перехідних металів не обов'язково є більш стабільними, ніж аналогічні алкільні сполуки. Так, наприклад, тетрафенілтитан розкладається вище 0°C на TiPh_2 та біфеніл. Виключенням є квадратно-планарні комплекси Ni, Pd та Pt загального складу $(\text{меситил})_2\text{M}(\text{PR}_3)_2$, які є досить стійкими. Справа в тому, що метильні групи, які знаходяться в орто-положенні, примушують арильні ліганди прийняти таке положення, щоб досягалося оптимальне перекривання $\text{Pt}(d_{xy})$ -арил(π^*). При цьому центральний атом екранується також метильними групами в напрямку вісі z.



Розклад цієї сполуки шляхом β -елімінування також заблокований метильними групами в орто-положеннях.

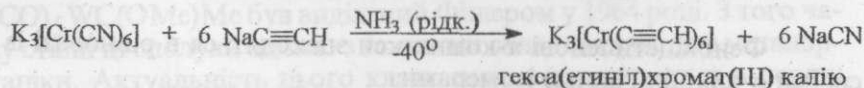
3.7.2. Алкініли перехідних металів.

Алкініли перехідних металів можна розглядати як комплекси ацетиліду — ліганда $\text{HC}\equiv\text{C}^-$, що є ізоелектронним до CN^- , CO та N_2 . За їх стехіометрією, забарвленням та магнітними властивостями вони дуже споріднені з відповідними ціанокомплексами. Ацетилід-іон за своїми властивостями в реакціях комплексоутворення та осадження досить подібний також до багатьох псевдогалогенід-іонів. Тому алкініли перехідних металів відносяться скоріше до класичної координаційної хімії, ніж до металорганічної хімії

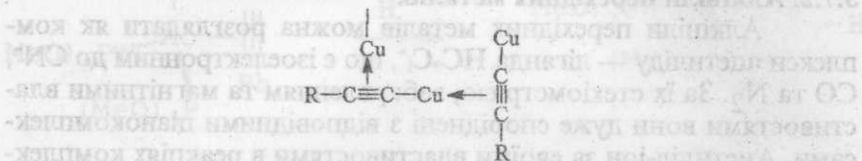
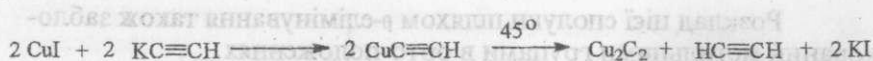


Як і у випадку відповідних вінільних сполук, довжини зв'язків Pt-C та C-C вказують на відсутність π -внеску у зв'язок Pt-C. Очевидно, π -акцепторний характер алкінільного ліганда є незначним.

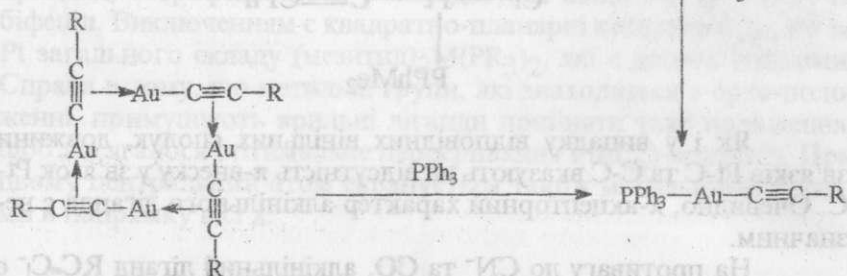
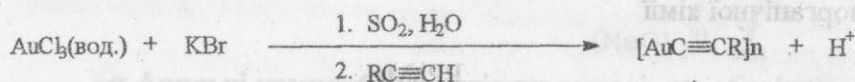
На противагу до CN^- та CO , алкінільний ліганд $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ є сильно основним. В зв'язку з цим ацетилідні комплекси підлягають швидкому гідролітичному розкладові. Поряд з тим в такому розчинникові як NH_3 вдається провести класичну реакцію обміну



Ацетилідні комплекси схильні до розкладу з вибухом, причому їх термічна стабільність спадає в ряду $(\text{AgC}_2)_n\text{M}-(\text{HC}_2)_n\text{M}-(\text{RC}_2)_n\text{M}$. Дещо більш стійкими до гідролізу, але не менш вибухонебезпечними є нейтральні полімерні алкініли $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$ та $\text{Au}(\text{I})$.

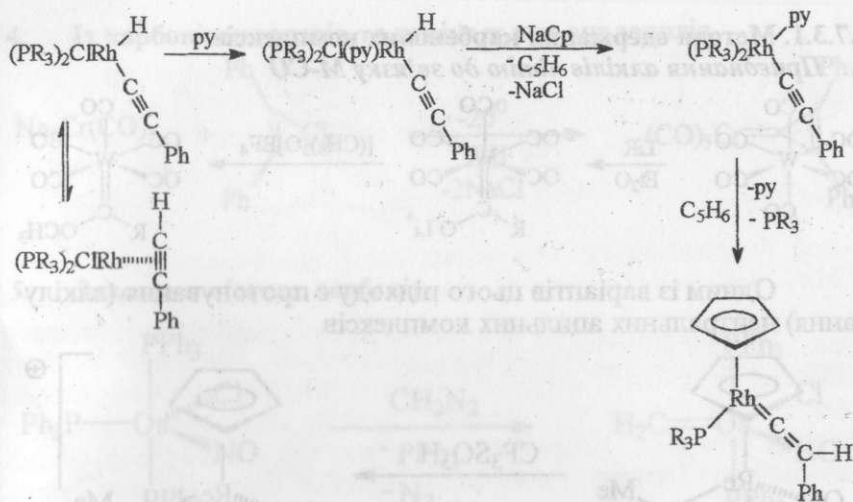


Додаткова взаємодія атомів міді із сусідніми алкінільними частками доповнює КЧ міді до 3 (алкінільний ліганд розглядається як η^2 -ліганд).



Олігомерні алкіни золота легко деполімеризуються при наявності основ Л'юїса, оскільки Au(I) має дуже невелику схильність до координаційних чисел більше 2.

Фенілацетиленові π -комплекси знаходяться в рівновазі із своїми σ -алкініл(гідрид) ізомерами



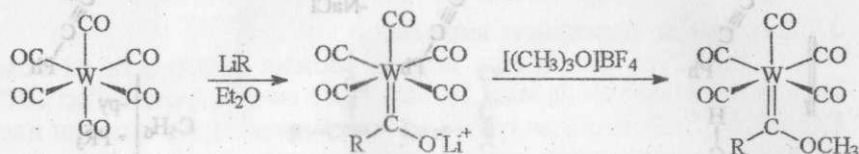
В зв'язку з цим σ -алкініли перехідних металів часто є проміжною стадією при перетворенні 1-алкін- у вініліденові ліганди. Вказана рівновага повністю зміщується в сторону σ -алкінілів при додаванні піридину. Перехід водню із металу на карбон протікає через двостадійну внутрішньомолекулярну реакцію елімінування/ приєднання.

3.7.3. Карбенові комплекси перехідних металів

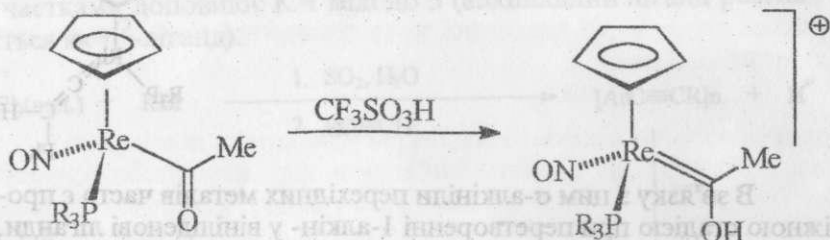
Сполуки, у яких в наявності є подвійний зв'язок метал-вуглець, загалом позначаються як метал-карбенові комплекси. Якщо карбеновий атом вуглецю не сполучений із гетероатомом, то у цьому, більш вузькому випадку ведеться мова про метал-алкіліденові комплекси. Перший метал-карбеновий комплекс $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Me}$ був виділений Фішером у 1964 році. З того часу стали ці сполуки однією з головних складових частин металорганіки. Актуальність цього класу сполук визначається в першу чергу тим, що вони є проміжними стадіями в гомогенкаталітичних реакціях. Синтез дихлоркарбенового комплексу (тетрафенілпорфірин) $\text{Fe}(\text{CCl}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ виходячи з CCl_4 розглядається як модельна реакція розкладу хлорпохідних вуглецю в печінці за участю ензимної системи Cytochrom P 450.

3.7.3.1. Методи одержання карбенових комплексів

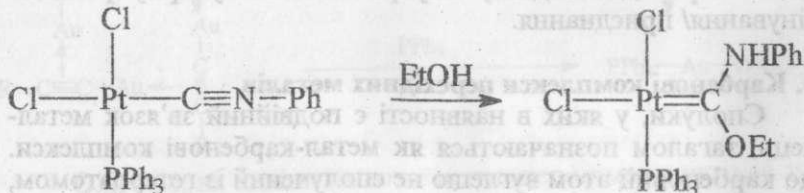
1. Приєднання алкілів літію до зв'язку M-CO



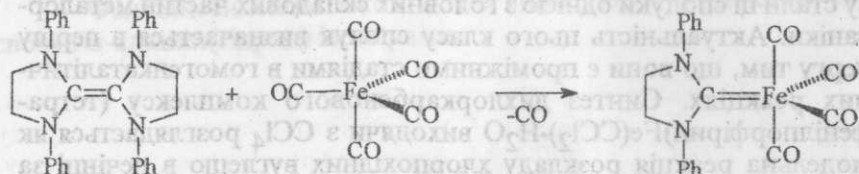
Одним із варіантів цього підходу є протонування (алкілювання) нейтральних ацильних комплексів



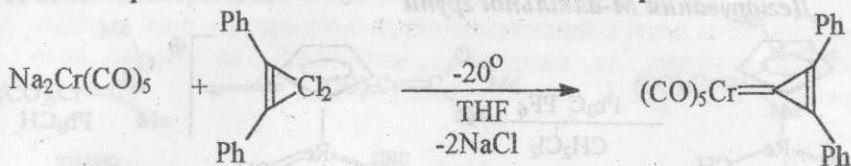
2. Приєднання спиртів до ізоціанідних комплексів



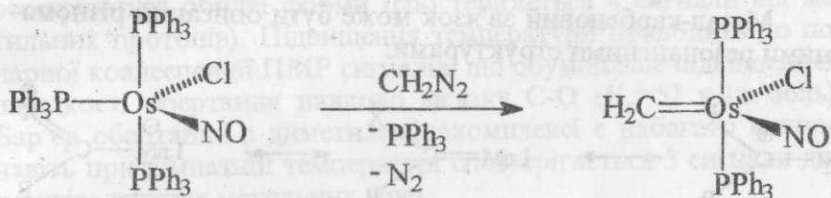
3. За допомогою багатих на електрони олефінів



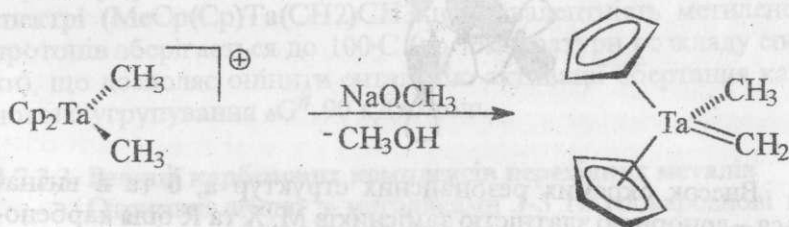
4. Із карбонілметалатів та гемінальних дихлоридів



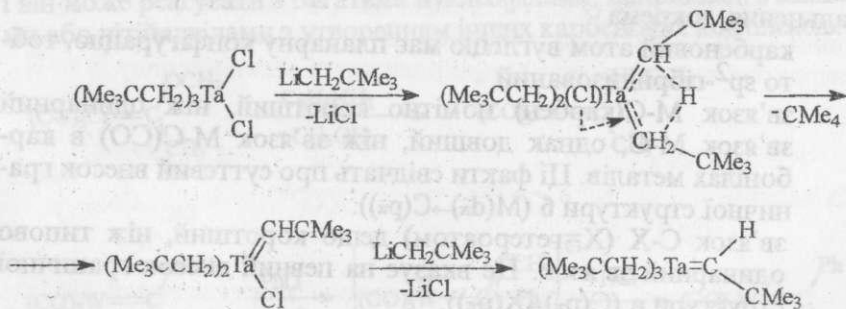
5. Захватом вільних карбенів



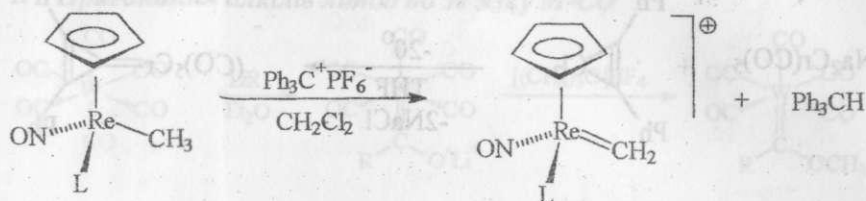
6. α -Депротонування однієї з М-алкільних груп (міжмолекулярне)



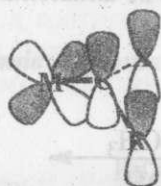
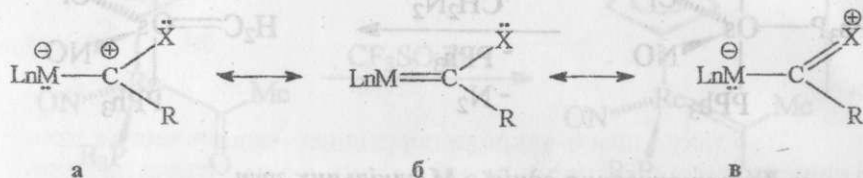
(внутрішньомолекулярне)



7. Дегідрування М-алкільної групи



Метал-карбеновий зв'язок може бути описаний різноманітними резонансними структурами:

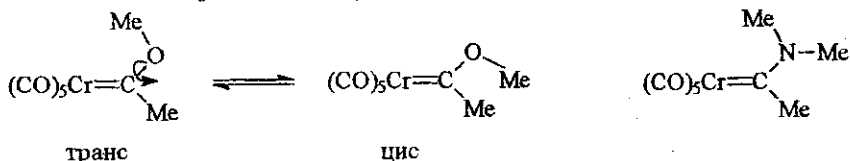


Внесок окремих резонансних структур а, б та в визначається π -донорною здатністю замісників М, Х та R біля карбенового атома вуглецю. Рентгенографічне вивчення різноманітних карбенових комплексів дозволяє зробити деякі структурні узагальнення, зокрема

- карбеновий атом вуглецю має планарну конфігурацію, тобто sp^2 -гібридизований
- зв'язок М-С(карбен) помітно коротший, ніж одинарний зв'язок М-С, однак довший, ніж зв'язок М-С(CO) в карбонілах металів. Ці факти свідчать про суттєвий внесок граничної структури б ($M(d\pi) \rightarrow C(p\pi)$).
- зв'язок С-Х (Х=гетероатом) дещо коротший, ніж типово одинарний зв'язок. Це вказує на певний внесок граничної структури в ($C(p\pi) \rightarrow X(p\pi)$).

На частково подвійний характер зв'язків М=С та С=Х в карбенових комплексах перехідних металів однозначно вказують

^1H -ЯМР спектри цих сполук.

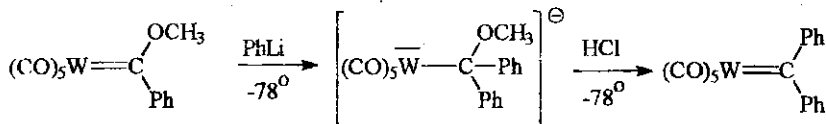
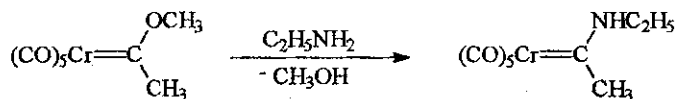


В кристалічному стані метокси-метил-карбеновий комплекс знаходиться в транс-формі. В розчині уже при -40°C рееструються обидві форми (спостерігається 4 сигнали від метильних протонів). Підвищення температури приводить до попарної коалесценції ПМР сигналів, що обумовлене підвищенням швидкості обертання навколо зв'язку C-O ($E_a=52$ кДж/моль). Бар'єр обертання в диметиламінокомплексі є набагато вищим: навіть при кімнатній температурі спостерігається 3 сигнали для нееквівалентних метильних груп.

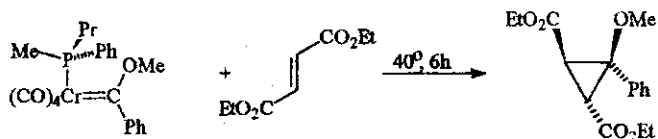
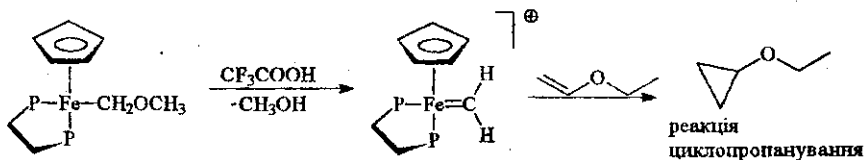
Особливо торсійно стабільним, тобто з більшою часткою подвійного зв'язку, є зв'язок $\text{M}=\text{CR}_2$ в алкіліденових комплексах Шрока (карбеновий вуглець не зв'язаний з гетероатомом). Так, в спектрі $(\text{MeCr}(\text{Cr})\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{CH}_3)$ нееквівалентність метиленових протонів зберігається до 100°C (до температури розкладу сполуки), що дозволяє оцінити ентальпію активації обертання карбенового угруповання ΔG^\ddagger_{90} кДж/моль.

3.7.3.2. Реакції карбенових комплексів перехідних металів

Отримані згідно з методиками 1-3 гетерокарбенові комплекси є відносно інертними. Однак наявність граничної структури а свідчить про деяку електрофільність карбенового атома вуглецю і він може реагувати з багатьма нуклеофілами, наприклад, з амінами або літійалкілами з утворенням інших карбенових комплексів:

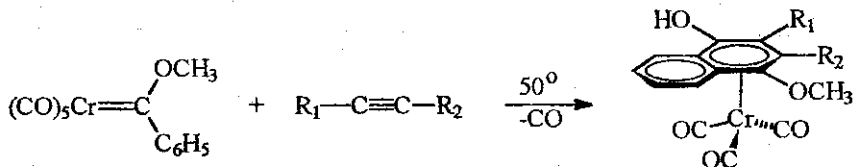


Загалом карбенові комплекси не є джерелами вільних карбенів, хоча деякі комплекси можуть бути використані як переносники карбенів, як, наприклад, катіонний карбеновий комплекс $[\text{CrFe}(\text{CH}_2)\text{L}_2]^+$ (отримується *in situ*).

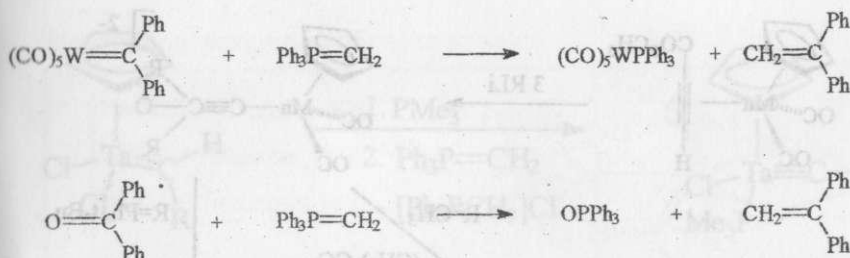


В останньому випадку хіральний карбеновий комплекс реагує з диетиловим естером фумарової кислоти з переносом хіральності на оптично активний циклопропан.

Ще одним проявом реакційної здатності карбенових комплексів є їх взаємодія з алкінами. В цьому випадку проявляється біфункціональність карбенових комплексів. Пентакарбоніл-{метокси(феніл)карбен}хром уже при нормальних умовах реагує з багатьма алкінами (не гетерозаміщеними) з утворенням 4-метокси-1-нафтолів, які π-зв'язком зв'язані з фрагментом трикарбонілхрому. Незаміщене нафтольне кільце та $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ -фрагмент сусіднього кільця утворюються при цьому із карбенового ліганда, тоді як група SOH є похідною від одного з карбонільних лігандів. Ця реакція циклізації, яка реалізується також для інших карбонілкарбенових комплексів, використовується в процесах синтезу деяких природних сполук, зокрема при одержанні вітамінів ряду E та K.



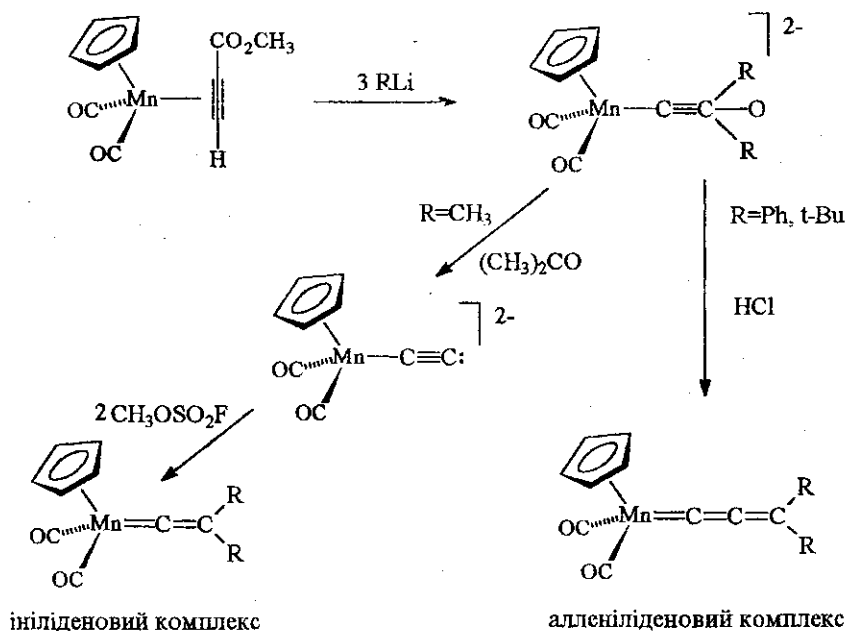
Карбенові комплекси, по аналогії з органічними карбонільними сполуками можуть вступати в реакції з ілідами (реакції Віттіга)



Алкіліденові комплекси (метод синтезу б), що не стабілізовані додатково гетероатомним замісником, є суттєво більш реакційно здатними. Вони утворюються перш за все тоді, коли атом перехідного металу знаходиться у вищому ступені окиснення і не має взагалі, або має ліганди із слабким π -акцепторним характером. Алкіліденовий атом вуглецю є у цьому випадку нуклеофільним і легко приєднує електрофіли

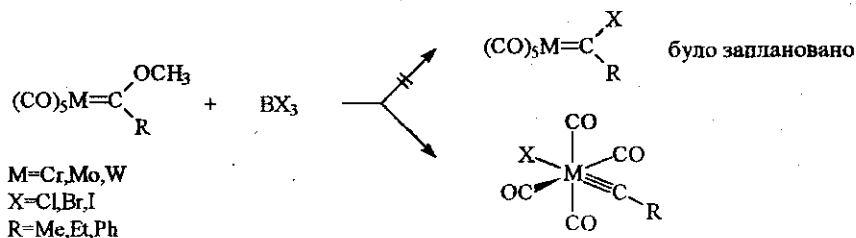


Карбенові комплекси з кумльованими подвійними зв'язками утворюються шляхом протонування або алкілування σ -алкілієних сполук, що є інтермедіатами в деяких хімічних процесах. Вініліденовий ліганд, який утворюється в реакціях нижче наведеного типу є одним з найбільш сильних π -акцепторів. За своїми π -акцепторними властивостями він поступається лише SO_2 та CS .



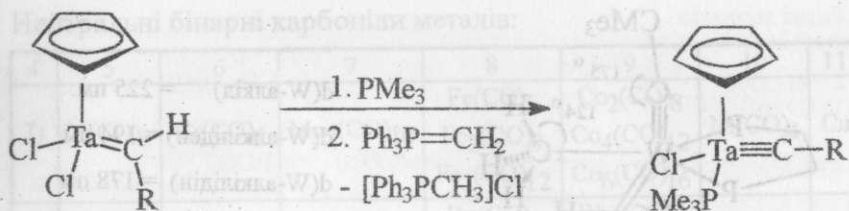
3.7.4. Карбїновї комплекси перехїдних металїв та методи їх отримання

1. Першї приклади цього класу сполук проявилися в неочїкуваних реакцїях (Фїшер, 1973 р)

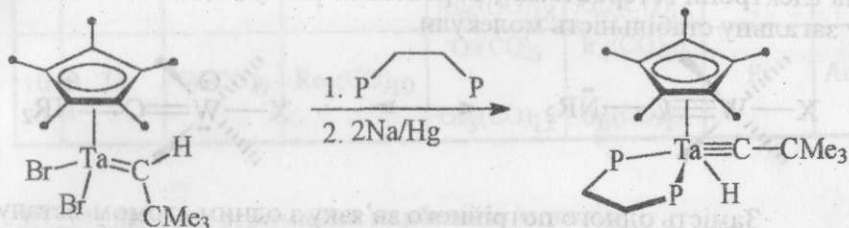


У наведених випадках завжди замїщувалася CO-група, що знаходилася в транс-положеннї до карбєнового лїганда.

2. Інший шлях, який можливий лише для перехїдних металїв у нижчих ступенях окиснення, є шлях α -депротонування карбєнового лїганда (Шрок, 1978 р)



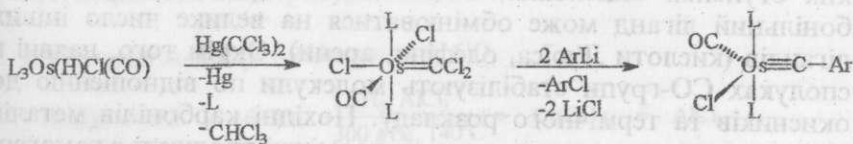
Спорідненою реакцією є α -H елімінування, при якому α -водневий атом мігрує від алкіліденового атома вуглецю до атома металу (Шрок, 1980 р):



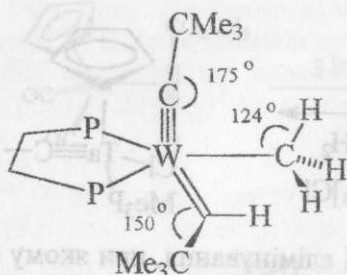
3. Алкілідінові комплекси перехідних металів можна отримати також своєрідною реакцією обміну, наприклад, гекса(*m*-бутоксидивольфраму з алкінами



4. Ще однією можливістю для синтезу алкілідінових комплексів є взаємодія дихлоркарбенових комплексів з літійорганілами



Для порівняння геометричних характеристик алкільних, алкіліденових та алкілідінових угруповань нижче наведені будова та деякі геометричні характеристики сполуки, яка містить у своєму складі всі названі фрагменти

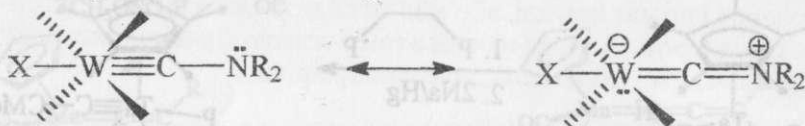


$$d(\text{W-алкіл}) = 225 \text{ пм}$$

$$d(\text{W-алкіліден}) = 194 \text{ пм}$$

$$d(\text{W-алкілідін}) = 178 \text{ пм}$$

Як і у випадку карбенових комплексів, наявність багатого на електрони гетероатома у карбінних сполуках дає свій внесок у загальну стабільність молекули.



Замість одного потрійного зв'язку з одним атомом металу ліганд RC: може утворювати три одинарних зв'язки з трьома металами. В таких випадках мова йде про мостикові μ_3 -алкілідін металорганічні кластери.

3.7.5. Карбоніли металів

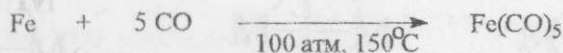
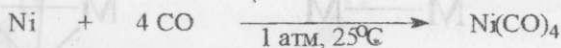
Карбоніли перехідних металів належать до найдавніше відомих металорганічних сполук. Дуже часто вони є вихідними речовинами в синтезі різноманітних комплексів металів у низьких ступенях окиснення, а також кластерних сполук. Карбонільний ліганд може обмінюватися на велике число інших лігандів (кислоти Л'юїса, олефіни, ацени). Окрім того, наявні в сполуках CO-групи стабілізують молекули по відношенню до окисників та термічного розкладу. Похідні карбонілів металів відіграють також важливу роль як проміжні продукти в гомоген-каталітичних циклах.

Нейтральні бінарні карбоніли металів:

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₂ (CO) ₈ Co ₄ (CO) ₁₂ Co ₆ (CO) ₁₆	Ni(CO) ₄	Cu
Zr	Nb	Mo(CO) ₆	Tc ₂ (CO) ₁₀ Tc ₃ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂ Ru ₆ (CO) ₁₈	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂ Rh ₆ (CO) ₁₆	Pd	Ag
Hf	Ta	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂	Ir ₄ (CO) ₁₂ Ir ₆ (CO) ₁₆	Pt	Au

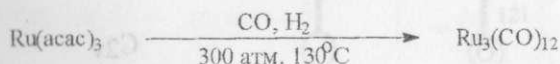
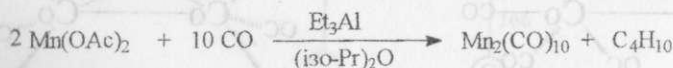
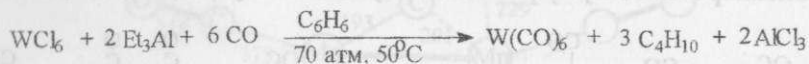
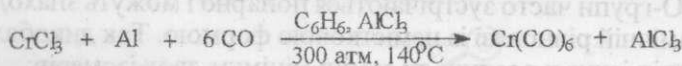
3.7.5.1. Методи отримання карбонілів металів

1. Метал + CO

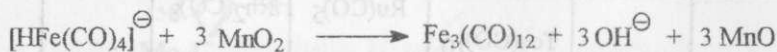


Високочисте залізо (без окисної плівки) реагує з CO вже при кімнатній температурі та при тискові парів CO 1 атм.

2. Сполука металу + відновник + CO

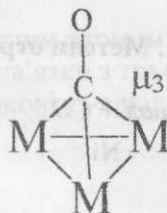
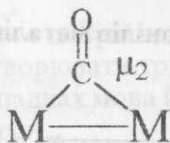


3. Інші методи



3.7.5.2. Можливі варіанти зв'язування молекули CO в карбонілах перехідних металів.

Нижче наведені три найбільш можливі типи зв'язку молекули CO.

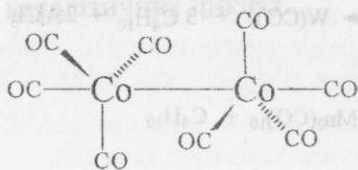


монодентатний

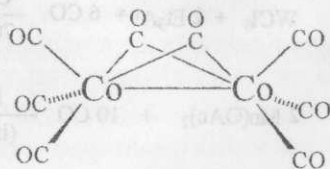
бідентатно
містковий

тридентатно
містковий

Бідентатно місткові карбонільні групи зустрічаються дуже часто, особливо в багатоядерних кластерах. Такий тип їх зв'язування знайдено майже виключно в присутності зв'язків метал-метал. Місткові CO-групи часто зустрічаються попарно і можуть знаходитись у динамічній рівновазі із немістковою формою. Так дикокаль-токтакарбоніл існує у розчині як суміш мінімум двох ізомерів:



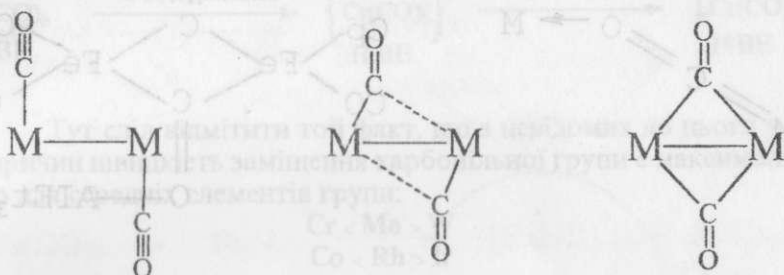
D_{3d}



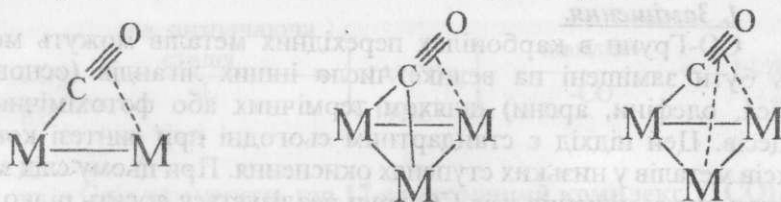
C_{2v}

Більші за розміром метали віддають перевагу немістковій формі молекули CO. Очевидно, у випадку атомів металів з великими радіусами відстань M-M та кут M-C-M не знаходяться більше у гармонічній відповідності.

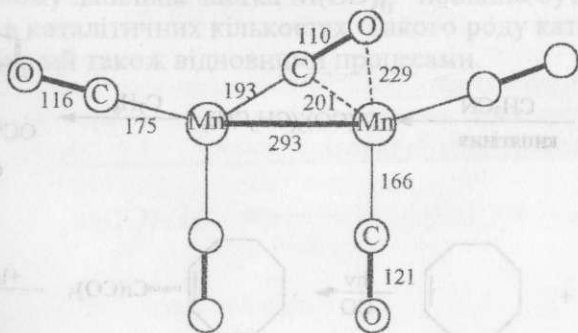
Поряд із симетричними містками деколи зустрічається також несиметричний "напівмістковий" варіант. Він являє собою перехідну форму між термінальною та містковою молекулами CO:



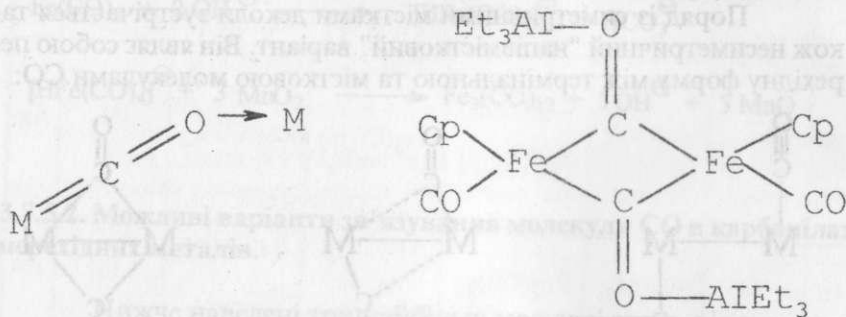
Іншою несиметричною формою, яка проявляється в σ/π містковій функції, є випадок, коли CO діє як чотириелектронний донор і утворює так званий боковий (side on) зв'язок:



Прикладом такого типу зв'язку може бути частина $\text{Mn}_2(\text{CO})_5$ у комплексі $(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)\text{Mn}_2(\text{CO})_5$:



Існують карбоніли в яких карбонільна група сполучається з металами через атоми вуглецю та киснену. Атоми киснену виступають при цьому як основи Льюїса. Схема утворення таких зв'язків та приклад сполуки в якій вона здійснюється представлено нижче

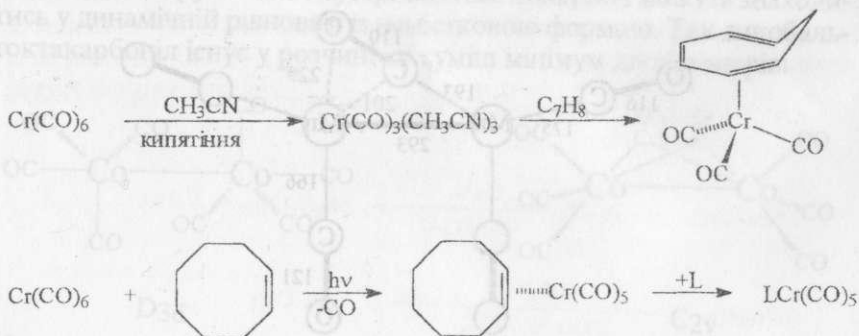


3.7.5.3. Найважливіші типи реакцій за участю карбонілів перехідних металів.

1. Заміщення.

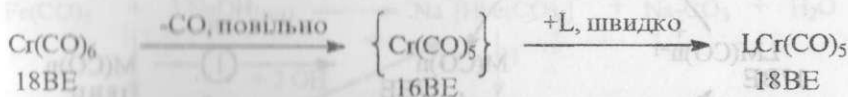
СО-Групи в карбонілах перехідних металів можуть бути заміщені на велике число інших лігандів (основи Льюїса, олефіни, ацени) шляхом термічних або фотохімічних процесів. Цей підхід є стандартним сьогодні при синтезі комплексів металів у низьких ступенях окиснення. При цьому слід зазначити, що заміщення усіх СО-груп реалізується досить рідко.

Одним із варіантів названого підходу є проміжне введення лабільно зв'язаного ліганду, котрий на наступній стадії може бути легко заміщений при м'яких термічних умовах:

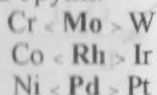


Іншими представниками сполук такого класу є, наприклад, (THF)Mo(CO)₅, (CH₂Cl₂)Cr(CO)₅, (циклооктен)₂Fe(CO)₃.

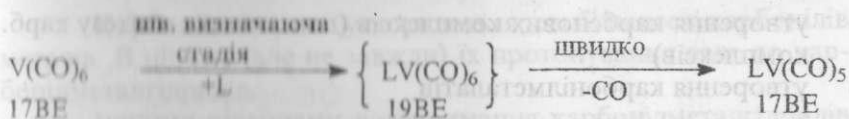
Заміщення карбонільної групи у **18-електронних** комплексах здійснюється згідно з дисоціативним механізмом, тобто через утворення проміжного стану з більш низьким координаційним числом.



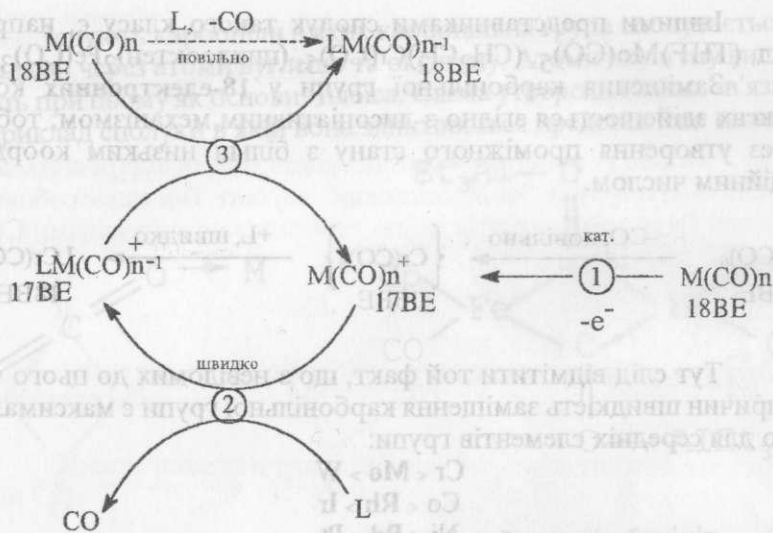
Тут слід відмітити той факт, що з невідомих до цього часу причин швидкість заміщення карбонільної групи є максимальною для середніх елементів групи:



СО-Група в карбонілах металів з 17-електронною валентною оболонкою заміщується згідно з асоціативним механізмом:

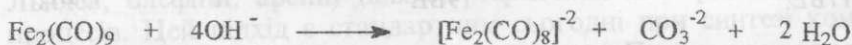


Слід зазначити, що 17-електронний комплекс V(CO)₆ реагує в 10¹⁰ раз швидше, ніж відповідний 18-електронний комплекс Cr(CO)₆! Прискорення реакції при переході від 18- до 17-електронних комплексів використовується в каталітичних реакціях, причому лабільна частка M(CO)₆⁺ повинна бути присутньою лише в каталітичних кількостях. Такого роду каталіз може бути викликаний також відновними процесами.

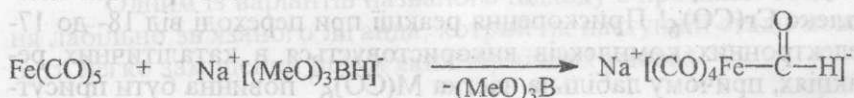


2. Приєднання нуклеofilів до η -CO

- утворення карбенових комплексів (див. методи синтезу карб. комплексів)
- утворення карбонілметалатів



- утворення формільних комплексів



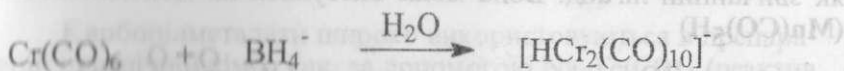
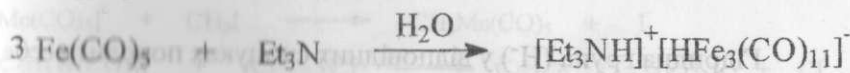
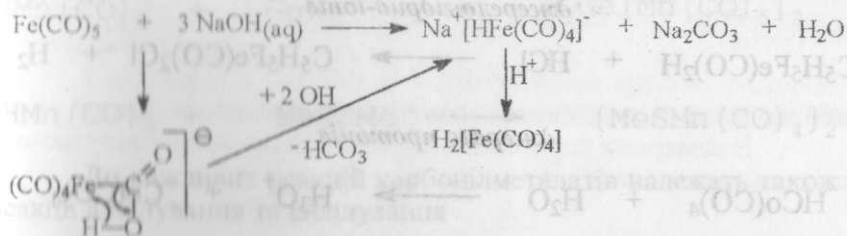
3. Диспропорціонування:

Аналогічні реакції диспропорціонування можуть бути викликані також фотохімічним шляхом.



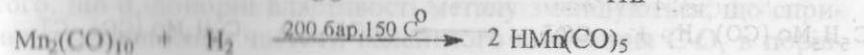
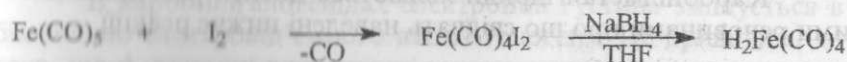
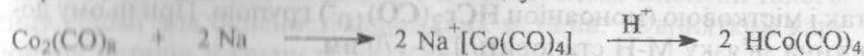
3.7.6. Карбонілметалати та карбонілметалгідриди

Класичним шляхом до аніонних карбонільних комплексів (карбонілметалатів) є взаємодія карбонілів металів з сильними основами. При цьому гідроксильна група атакує карбонільний С-атом і продукт, що утворився, розпадається до карбонілметалату (одним із шляхів такого розкладу може бути β-гідроелімінування)



Карбонілметалати утворюються для більшості карбонілів металів. В цілому (але не завжди) їх протонування веде до карбонілметалгідридів.

Іншими підходами до отримання карбонілметалгідридів перехідних металів можна навести такі:



Властивості деяких карбонілметалгідридів

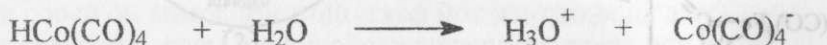
Сполука	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{розкл.}}, ^\circ\text{C}$	$I_{\text{H-ЯМР}}, \delta$ (м.ч.)	pK_a
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	-26	-26	-10	1
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	-70	-10	-11,1	4,7
$\text{HFe}(\text{CO})_4^-$				14
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	-25	стаб. при кімн. т-рі	-7,5	7

Назва "гідрид" для цих сполук базується на формалізмі поняття ступеня окиснення. Ця назва зовсім не означає відповідну хімічну поведінку, оскільки хімічні властивості таких гідридів перехідних металів варіюють в широких межах: вони простягаються від типових гідридів з їх характерними реакціями через інертний характер до типової протолітичної поведінки:

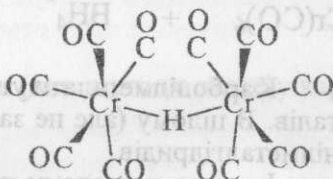
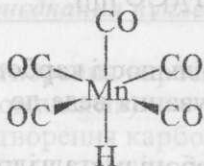
джерело гідрид-іонів



джерело протонів

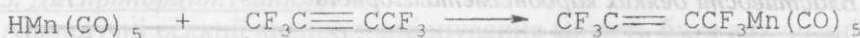


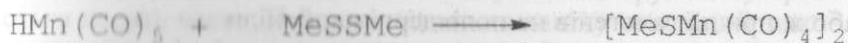
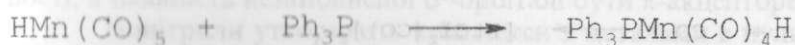
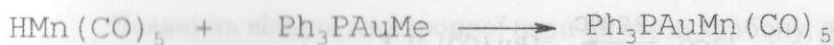
Гідридна група (H) у відповідних сполуках поводить себе як звичайний ліганд. Вона може виступати як монодентатною ($\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$)



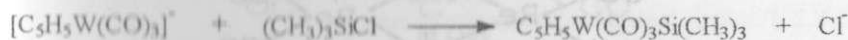
так і містковою (моноаніон $\text{HCr}_2(\text{CO})_{10}^-$) групою. При цьому довжина зв'язку М-Н становить 150-170 пм.

Карбонілметалгідриди являються досить реакційоздатними речовинами про що свідчать наведені нижче реакції





До важливих реакцій карбонілметалатів належать також реакції алкілювання та силілування



Карбонілметалати широко використовуються в препаративній органічній хімії. Так, за допомогою $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (реактив Колмана) можна синтезувати з високим виходом широкий спектр карбонових кислот та їх похідних.

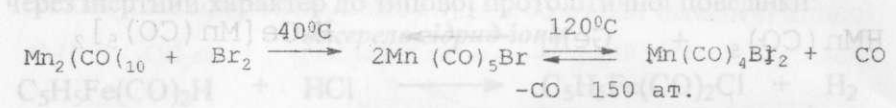
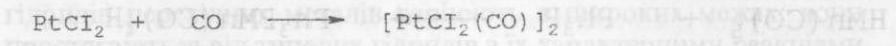
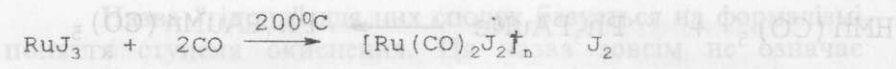
3.7.7. Карбонілгалогеніди

Цей тип сполук містить перехідний метал зв'язаний не тільки з карбонільним лігандом, а й з галогеном. Сполуки такого типу відомі для більшості перехідних металів, за винятком карбонілів металів У групи періодичної системи.

В карбонілгалогенідах електронна густина зміщується в бік сильно електровід'ємного атома галогену. Це приводить до того, що d_π -донорні властивості металу зменшуються, що спричиняє підвищення частоти валентного коливання С-О, в порівнянні з валентним коливанням С-О для гомолігандного комплексу металу.

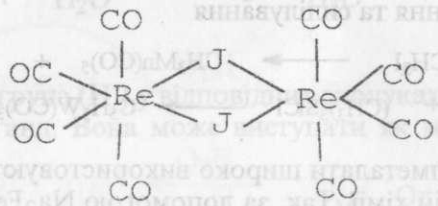
Карбонілхлориди, -броміди і йодиди відомі порівнянно давно. Відомі також карбонілфториди, які різко відрізняються за властивостями від інших карбонілгалогенідів.

Карбонілгалогеніди можна одержати при взаємодії галогеніду металу з СО при високому тиску,



або ж при дії галогенів на поліядерні карбоніли

В димерних карбонілгалогенідах місткові зв'язки утворюються атомами галогену



Під дією багатьох донорних лігандів галогенідні містки легко руйнуються



Відомі також аніони карбонілгалогенідів



M= Cr, Mo, W

Карбонілгалогеніди являються гарним стартовим матеріалом для синтезу нових металорганічних комплексів.

3.7.8. Ізонітрильні комплекси перехідних металів

Ізонітрили в багатьох відношеннях нагадують оксид карбону і здатні утворювати з перехідними металами комплекси, які подібні до карбонілів.

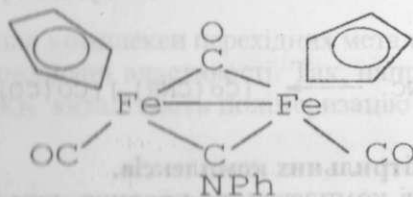
В рамках методу валентних схем зв'язок металу з ізонітрилом може бути представлений за допомогою структур



Наявність вільної електронної пари на атомі карбону, дає можливість ізонітрильному ліганду проявляти σ -донорні властивості, а наявність незаповненої σ -орбітали бути π -акцептором.

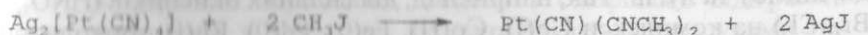
Ізонітрили утворюють комплекси з металами в нульовому ступені окиснення, але для них більш характерно, в порівнянні з CO, сполучатись з металами, які проявляють позитивні ступені окиснення (1+, 2+ і більше), а також з металами з від'ємними ступенями окиснення.

Комплекси з містковою ізонітрильною групою зустрічаються досить часто. Приклад такого комплексу наведений нижче

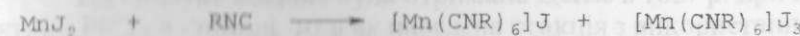
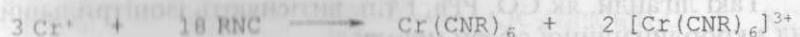
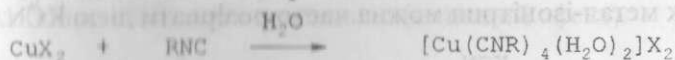


3.7.8.1. Методи одержання ізонітрильних комплексів:

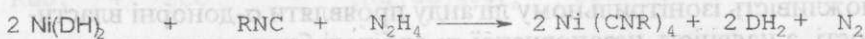
1. Алкільвання ціанідів металів.



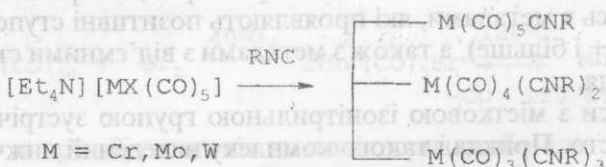
2. Взаємодія ізонітрилів з солями металів



3. Реакції обміну лігандів

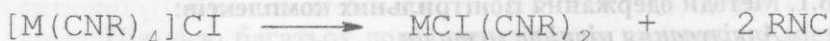


$\text{DH}_2 =$ диметилгліоксिम



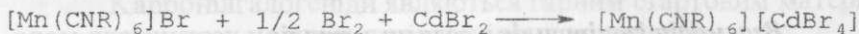
3.7.8.2. Реакції ізонітрильних комплексів.

Ізонітрильні комплекси, як правило, при нагріванні розкладаються з відщепленням вільного ліганду.

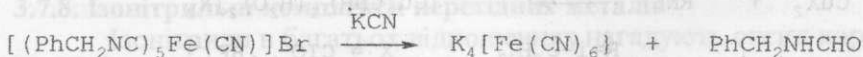


$\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$

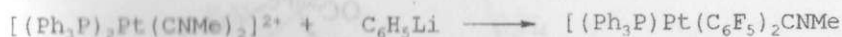
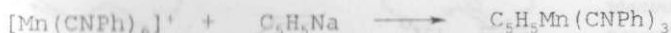
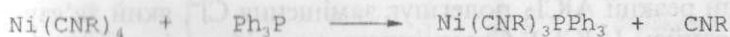
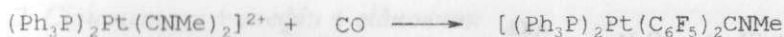
Вони проявляють високу стійкість по відношенню до води, кислот та лугів. Так, наприклад, дія сильних окисників (HNO_3 , Br_2 , Cl_2) на комплекси $\text{Co}(\text{I})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{0})$, $\text{Pd}(\text{0})$, $\text{Rh}(\text{I})$ приводить до утворення ізонітрильних комплексів в яких метали мають більш високу ступінь окиснення.



Зв'язок метал-ізонітрил можна часто розірвати дією KCN .



Такі ліганди, як CO , PPh_3 і т.п. витісняють ізонітрильний ліганд з координаційної сфери металу



Ізонітрильні комплекси перехідних металів мають цікаві в практичному відношенні властивості. Так, наприклад, комплекси складу $\text{Pd}(\text{CNR})_2$ каталізують полімеризацію ненасичених органічних сполук.

3.8. σ, π -Донорні/ π -акцепторні ліганди

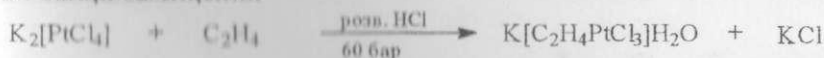
Загальною рисою широкого класу π -комплексів є те, що як донорна $\text{L} \rightarrow \text{M}$ так і акцепторна $\text{L} \leftarrow \text{M}$ взаємодія здійснюється через ті орбітали ліганда, які по відношенню до внутрішньолігандних зв'язків мають π -симетрію. Зв'язок метал-ліганд у π -комплексах містить завжди $\text{L} \leftarrow \text{M}$ акцепторну компоненту.

3.8.1. Олефінові комплекси

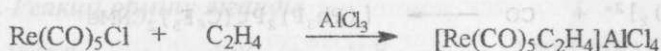
Комплекси перехідних металів з олефінами відіграють центральну роль в реакціях, які каталізуються сполуками перехідних металів: гідрування, олігомеризація, полімеризація, циклізація, гідроформування, ізомеризація та окиснення. Спряжені олігоолефіни, а також неспражені діолефіни при наявності стерично вигідного розміщення подвійних зв'язків утворюють особливо стабільні комплекси (хелатний ефект).

3.8.1.1. Методи одержання

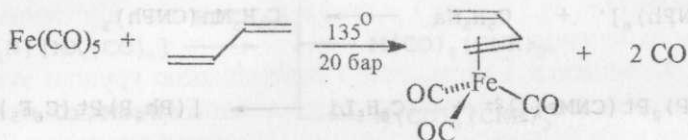
1. Реакції заміщення



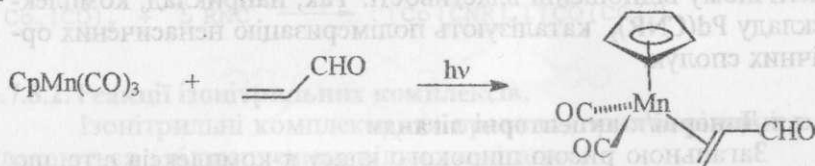
Ця сполука вперше була отримана Цейзе в 1827 р. при кип'ятінні PtCl_4 в етанолі, тоді як наведена реакція з використанням етилену була здійснена лише більше ніж через 40 років (в 1868 р.).



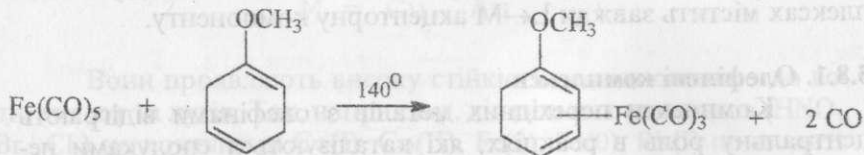
В цій реакції AlCl_3 полегшує заміщення Cl^- , який зв'язується в протийон $[\text{AlCl}_4]^-$. Серед інших реакцій заміщення слід відмітити *термічне заміщення лігандів*



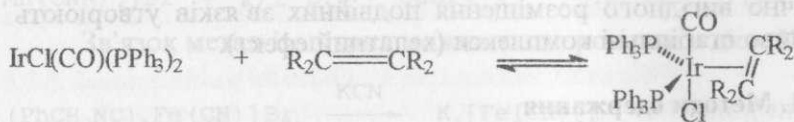
фотохімічне заміщення лігандів



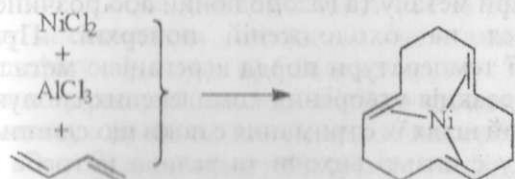
Присутність центру координації може викликати ізомеризацію подвійних зв'язків у рамках одного ліганда



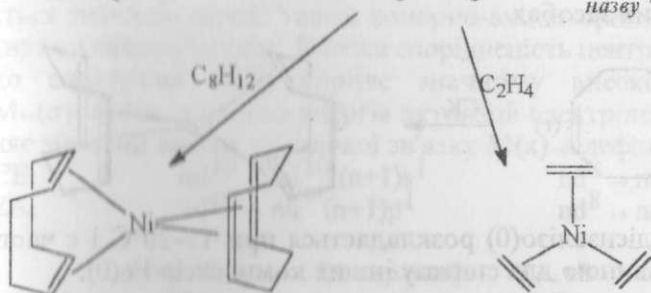
Координаційно ненасичені комплекси можуть приєднувати олефінові ліганди без витіснення інших груп



2. Сіль металу + олефін + відновник



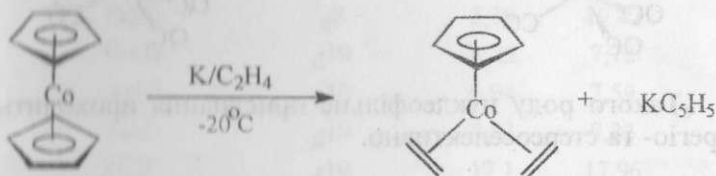
(транс-транс-транс-циклододекатрієн)Ni(0): його висока реакційна здатність спричинила назву "голий нікель".



Ni(0)(COD)₂, хороше джерело Ni(0) у багатьох реакціях

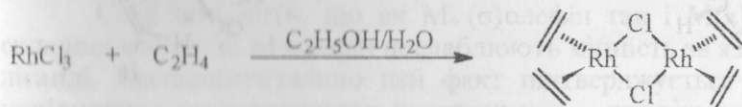
перший бінарний метал-етиленовий комплекс, безбарвний, стабільний до 0°C

Окремим варіантом цих реакцій є відновне розщеплення металоценів



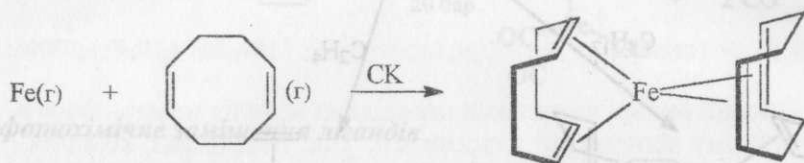
Сполука, що утворилася в результаті реакції є признаним переносником фрагмента CpCo.

В деяких випадках відновником може виступати надлишковий етилен



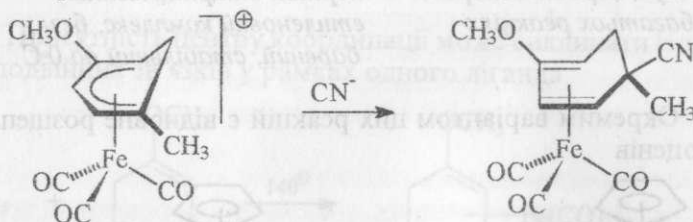
3. Метал-ліганд сумісна конденсація (СК)

В процесах СК пари металу та газоподібний або розчинний ліганд з'єднуються на охолодженій поверхні. При нагріванні до кімнатної температури поряд агрегацією металу проходить конкурентна реакція утворення комплексних сполук. Для багатьох сполук такий шлях їх отримання є поки що єдиним. Недоліком цього методу є низькі виходи та велика потреба в охолоджуючих засобах.



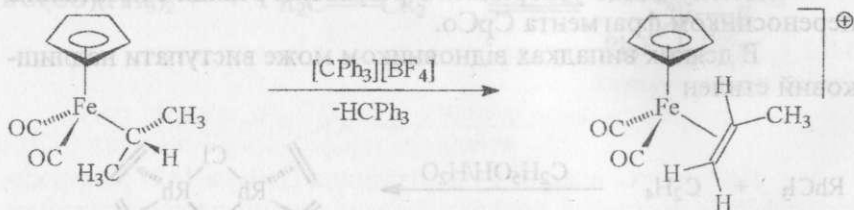
Біс-циклооктадієнзалізо(0) розкладається при $T > -20^{\circ}\text{C}$ і є часто вихідною речовиною для синтезу інших комплексів Fe(0).

4. Перетворення єпільних комплексів



Такого роду нуклеофільне приєднання проходить загально- та стереоселективно.

5. Відщеплення водню (дегідрування) в алкільних комплексах



3.8.1.2. Природа зв'язку в моноолефінових комплексах та їх будова.

“Донорною компонентою” (з точки зору ліганда) у зв'язку метал-олефін є взаємодія заповнених зв'язуючих π -орбіталей олефіну з пустими орбіталями металу. “Акцепторною компонентою” у розглядуваному зв'язку є взаємодія заповнених орбіталей металу з пустими антизв'язуючими орбіталями олефіну.

Схильність до утворення олефінових комплексів визначається значною мірою також донорно-акцепторними характеристиками самого металу. Висока спорідненість центрального атома до електрона (СЕ) сприяє значному внескові складової $M-(\sigma)$ олефін, а низька енергія активації електрона (ЕА) спричиняє значний внесок складової зв'язку $M(\pi) \rightarrow$ олефін, де

$$\begin{array}{l} \text{СЕ:} \quad nd^{10} \rightarrow nd^{10}(n+1)s^1 \quad nd^8 \rightarrow nd^8(n+1)s^1 \\ \text{ЕА:} \quad nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p^1 \quad nd^8 \rightarrow nd^8(n+1)p^1 \end{array}$$

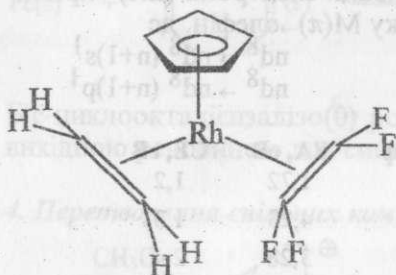
Атом або іон	Електр.конф.	ЕА, еВ	СЕ, еВ
Ni(0)	d^{10}	1,72	1,2
Pd(0)	d^{10}	4,23	1,3
Pt(0)	d^{10}	3,28	2,4
Rh(I)	d^8	1,6	7,31
Ir(I)	d^8	2,4	7,95
Pd(II)	d^8	3,05	18,56
Pt(II)	d^8	3,39	19,42
Cu(I)	d^{10}	8,25	7,72
Ag(I)	d^{10}	9,94	7,59
Au(I)	d^{10}	7,83	9,22
Zn(II)	d^{10}	17,1	17,96
Cd(II)	d^{10}	16,6	16,90
Hg(II)	d^{10}	12,8	16,90

Виходячи з наведених у таблиці даних можна сказати, що Ni(0) є гарним π -донором, Hg(II) — гарним σ -акцептором, а Pd(II) — гарним π -донором і гарним σ -акцептором.

Слід зазначити, що як $M-(\sigma)$ олефін так і $M(\pi) \rightarrow$ олефін складові взаємодії M-олефін послаблюють міцність зв'язку C-C у ліганді. Експериментально цей факт підтверджується шляхом порівняння частот валентних коливань $\nu_{C=C}$ для вільного та координованого етилену:

Комплекс	$\nu_{C=C}, \text{см}^{-1}$	Комплекс	$\nu_{C=C}, \text{см}^{-1}$
$[(C_2H_4)_2Ag]BF_4$	1584	$(C_2H_4)Fe(CO)_4$	1551
$[C_2H_4PdCl_2]_2$	1525	$[C_2H_4PtCl_2]_2$	1506
$CpRh(C_2H_4)_2$	1493	(C_2H_4) , вільний	1623

Важливим структурним аспектом олефінових комплексів є втрата планарності олефіну при координації перехідним металом. Такі деформації ростуть у заміщених етиленах C_2X_4 із зростанням електронегативності замісника X.



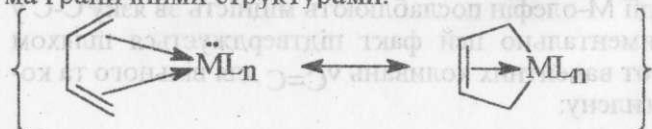
Так у сполуці $CpRh(C_2H_4)(C_2F_4)$ кут між CH_2 -площинами складає 138° , тоді як між CF_2 -площинами — 106° .

Взагалі фрагмент $(\eta^2\text{-алкен})M$ проявляє значну структурну схожість з епоксидами:

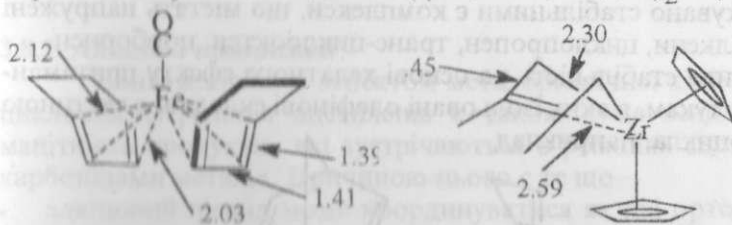


На відміну від моноолефінів та некон'югованих діолефінів кон'юговані ди- та олігоолефіни мають делокалізовані π -МО різної енергії та симетрії. Останні дають значно більшу кількість комбінацій з атомними орбітальями металу, що обумовлює часто більш стабільні зв'язки метал-вуглець.

Координовану форму $\eta^4\text{-1,3-дієну}$ можна зобразити двома граничними структурами:

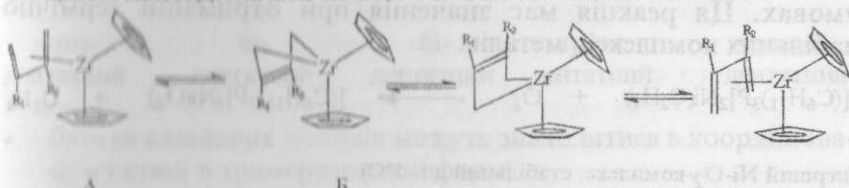


Яка з двох наведених форм у конкретному випадку має більшу вагу багато в чому залежить від природи металу. Тоді як комплекси "пізніх", багатих на електрони перехідних металів скоріше заслуговують бути названими як π -комплекси, для відповідних комплексів "ранніх" перехідних металів більш вірним буде їх віднесення до металциклопентенів. Наприклад, до першого типу можна віднести $(\eta^4\text{-циклогексадієн})_2\text{Fe}(\text{CO})$, тоді



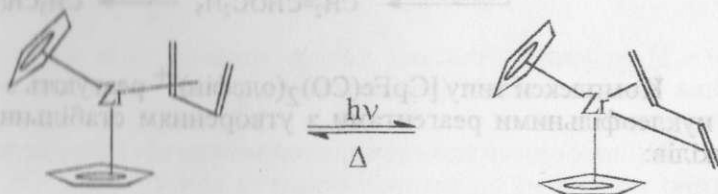
як до другого типу — $(\eta^4\text{-диметилбутадієн})\text{ZrCr}_2$.

Диолефінові комплекси цирконію, на відміну від багатьох диолефінових комплексів заліза (напр., $(1,3\text{-дієн})\text{Fe}(\text{CO})_3$), чий прохіральні комплекси можуть навіть бути розділені на енантіомери, є конфігураційно нестабільними. Шляхом швидкого перевертання диолефіну (очевидно, через σ -металциклопентен) обидва циклопентадієнільні кільця є повністю еквівалентними:



Якщо R_1 та R_2 є різними, то А і Б є енантіомерами і наведений тип перегрупування є процесом рацемізації.

Серед сполук органоцирконію знайдені до цього часу єдині представники мономерних комплексів, в яких бутадієн координований в *s*-транс-конфігурації:



3.8.1.3. Реакції комплексів з некон'югованими олефінами.

Термодинамічна стабільність цих комплексів дуже суттєво залежить від природи олефіну:

- електронівідтягуючі замісники підвищують стабільність комплексів, тоді як електронодонорні — знижують;
- при наявності цис-транс ізомерії цис-олефіни утворюють більш стабільні комплекси
- неочікувано стабільними є комплекси, що містять напружені циклоадкени, циклопропен, транс-циклооктен, норборнен
- особлива стабільність на основі хелатного ефекту притаманна сполукам, в яких ізольовані олефінові складові є частиною карбоцикла, наприклад

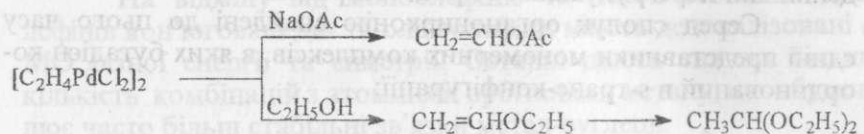


Типовою реакцією моноолефінових комплексів є заміщення лігандів, яке дуже часто здійснюється при дуже м'яких умовах. Ця реакція має значення при отриманні термічно лабільних комплексів металів:

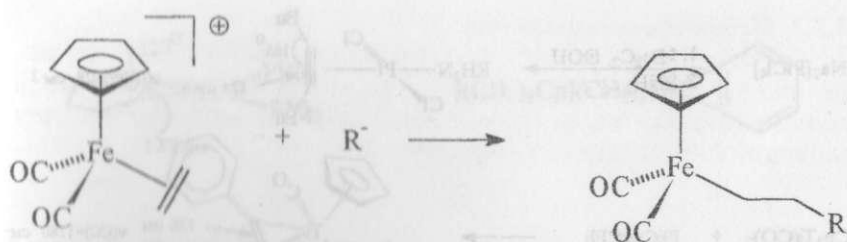


(перший Ni-O₂-комплекс, стабільний до -5°C)

З точки зору синтезу цікавою є поведінка деяких метал-олефінових комплексів по відношенню до нуклеофільних агентів:



Комплекси типу $[CpFe(CO)_2(олефін)]^+$ реагують з багатьма нуклеофільними реагентами з утворенням стабільних метал-алкілів:



3.8.2. Алкінові комплекси

Найважливішим аспектом металорганічної хімії алкінів є циклоолігомеризація ацетиленів а також дуже велика різноманітність продуктів, які зустрічаються в реакціях ацетиленів з карбонілами металів. Причиною цього є те що

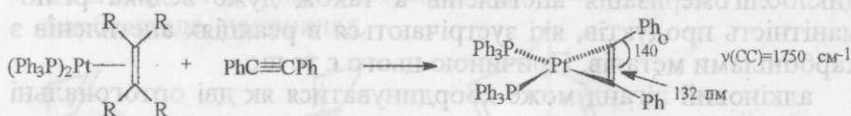
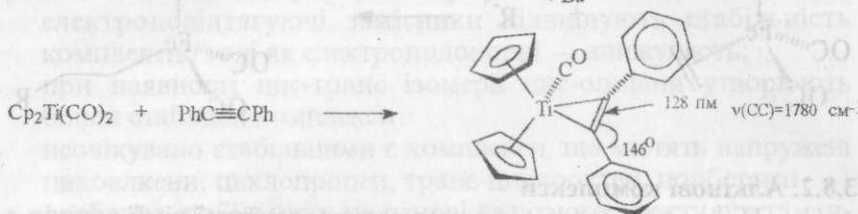
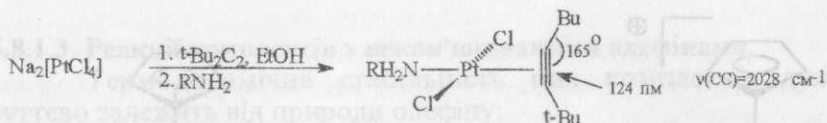
- алкіновий ліганд може координуватися як дві ортогональні алкенові частки
- алкіновий ліганд може формально займати від 1 до 4 координаційних місць



- багато алкінових лігандів можуть знаходитися в координуюваному стані в тримеризованій формі

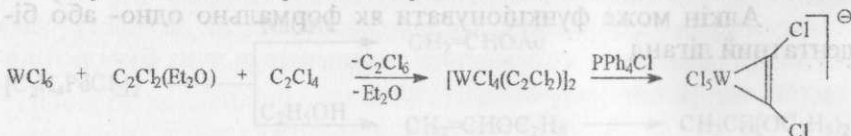
3.8.2.1. Гомоалкінові комплекси

Алкін може функціонувати як формально одно- або бі-дентатний ліганд



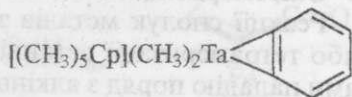
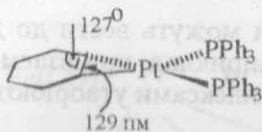
Відстані С-С в комплексах перехідних металів з координуваними алкінами захвачують майже всю область між $d(\text{C}=\text{C})_{\text{вільна}}=120 \text{ пм}$ і $d(\text{C}=\text{C})_{\text{вільна}}=134 \text{ пм}$. Порядок зв'язку СС координованого алкіна чітко корелює з валентним кутом ССR та частотою валентних коливань $\nu(\text{CC})$ (остання величина для вільного алкіна складає $2190\text{--}2260 \text{ см}^{-1}$ в залежності від електровід'ємності замісників). Сполуку $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{C}_2)$ можна розглядати як металіциклопропен; алкін займає у цій сполуці два координаційних місця.

Збільшення електроновідтягуючої здатності замісника X у алкінах $\text{XC}=\text{CX}$ веде до підвищення стабільності їх комплексів з перехідними металами, так же як і у випадку аналогічних алкенових комплексів. Це дає можливість стабілізувати, наприклад, дуже вибухонебезпечні у вільному стані галогенацетилени

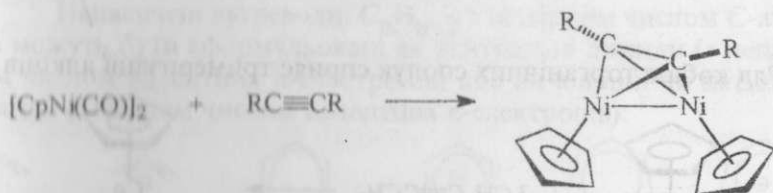
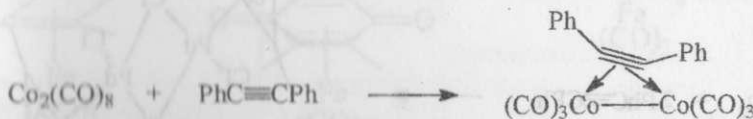


Наведений приклад також показує, що координація алкінів можлива також перехідними металами у вищих ступенях окиснення.

Шляхом комплексоутворення можна стабілізувати також нестійкі у вільному стані циклогексин та аріни

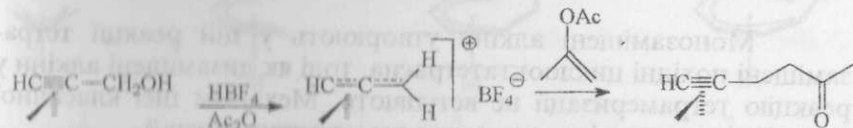


3.8.2.2. Алкін як містковий ліганд.



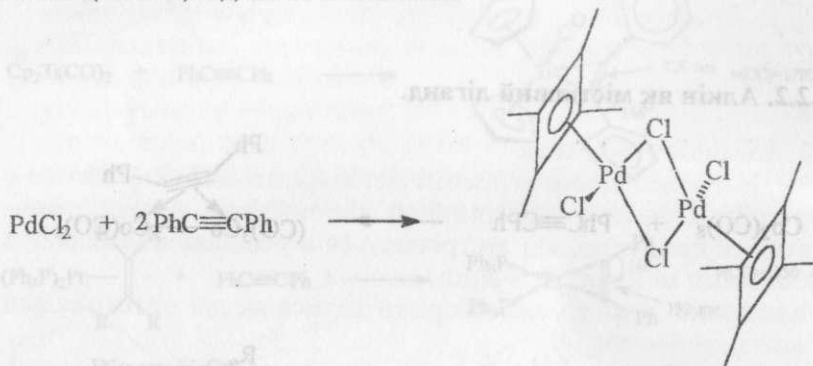
Наведені сполуки (як і більшість багатоядерних сполук цього типу) можна розглядати не тільки як ацетиленові комплекси, а й як "метал-вуглецеві" кластери.

Шляхом координації алкіна до частки $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ спостерігається суттєве зниження реакційної здатності потрійного зв'язку $\text{C}\equiv\text{C}$. Цей факт дозволяє селективно проводити реакції по функціональних групах координованого алкіна. Так, наприклад, за участю комплексів з пропаргильовим спиртом за допомогою сильних кислот можна отримати стабілізовані металом пропаргильні катіони, які є селективними електрофільними алкілюючими засобами кетонів, сілоацетатів та ароматичних сполук

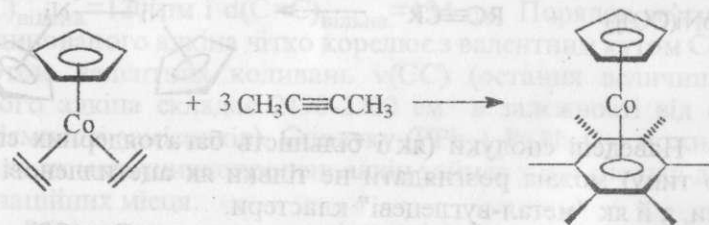


3.8.2.3 Олігомеризація алкінів.

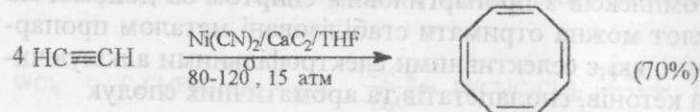
Реакції сполук металів з алкінами можуть вести до ди-, три- або тетрамеризації останніх. Так, наприклад, при взаємодії з солями паладію поряд з алкіновими комплексами утворюються також циклобутадієнові комплекси:



Ряд кобальторганічних сполук сприяє тримеризації алкінів

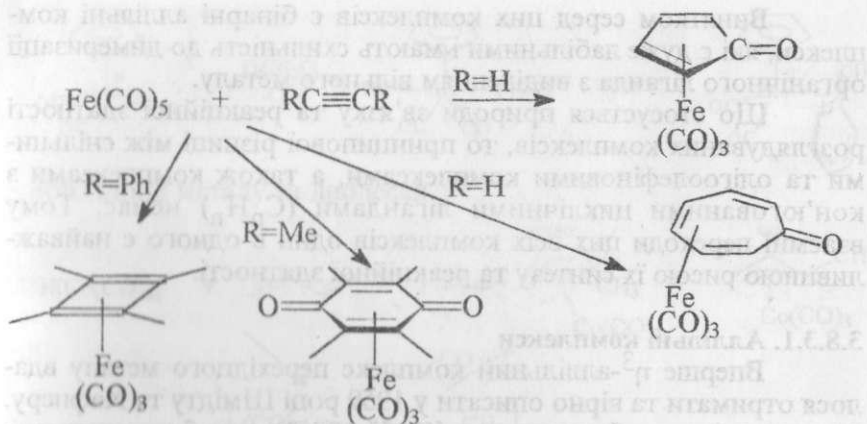


Найкращими каталізаторами тетрамеризації ацетиленів до циклооктатетраснових похідних є лабільні комплекси Ni(II) (напр., $\text{Ni}(\text{acac})_2$ або $\text{Ni}(\text{CN})_2$).



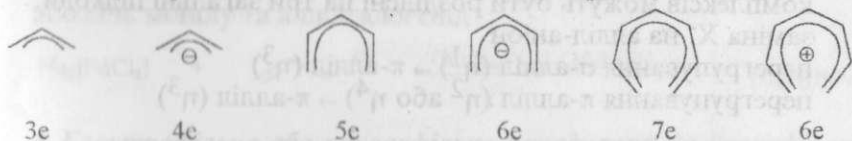
Монозаміщені алкіни утворюють у цій реакції тетразаміщені похідні циклооктатетраєна, тоді як дизаміщені алкіни у реакцію тетрамеризації не вступають. Механізм цієї класичної реакції металорганіки остаточно ще не встановлений.

Циклоолігомеризація може проходити також із залученням однієї або двох молекул CO:

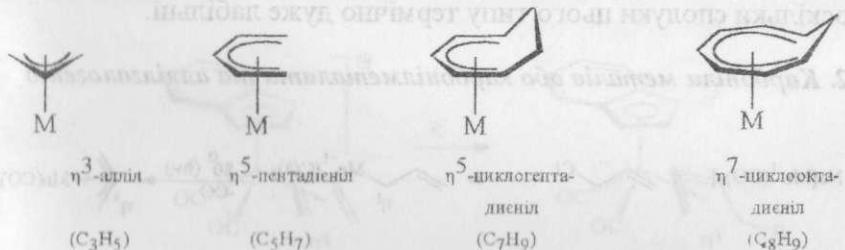


3.8.3. Аллільні та енільні комплекси.

Ненасичені вуглеводні C_nH_{n+2} з непарним числом С-атомів можуть бути сформульовані як нейтральні ліганди (з непарним числом валентних π -електронів) або як аніонні чи катіонні ліганди (з парним числом валентних π -електронів):



Вищенаведені нейтральні радикали характеризуються як надзвичайно реакційно здатні. Відповідні аніони у формі Li^- , K^- , Mg^- солей також дуже чутливі до повітря та вологи, хоча є стабільними і можуть бути охарактеризовані в атмосфері інертного газу. В той же час ковалентні комплекси цих лігандів з перехідними металами досить інертні, що проявляється у їх термічній гідролітичній стійкості.



Винятком серед цих комплексів є бінарні алілійні комплекси, які є дуже лабільними і мають схильність до димеризації органічного ліганда з виділенням вільного металу.

Що стосується природи зв'язку та реакційної здатності розглядуваних комплексів, то принципової різниці між снільними та олігоолефіновими комплексами, а також комплексами з кон'югованими циклічними лігандами (C_nH_n) немає. Тому взаємні переходи цих всіх комплексів один в одного є найважливішою рисою їх синтезу та реакційної здатності.

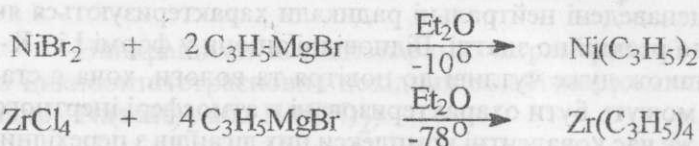
3.8.3.1. Алілійні комплекси

Вперше η^3 -алілійний комплекс перехідного металу вдалося отримати та вірно описати у 1959 році Шмідту та Хафнеру. Цим комплексом була сполука $[(C_3H_5)PdCl]_2$, що була отримана при взаємодії хлориду паладію з аліліловим спиртом. З того часу угруповання η^3 -алілій-метал належить до найбільш поширених структурних елементів в металорганічних комплексах перехідних металів (також як складова частина інших лігандів).

Широкий вибір методів отримання розглядуваного типу комплексів можуть бути розділені на три загальні підходи:

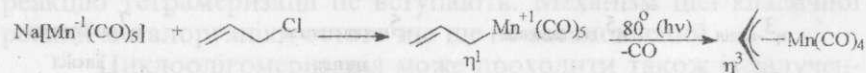
- заміна X^- на алілій-аніон
- перегруповання σ -алілій (η^1) \rightarrow π -алілій (η^3)
- перегруповання π -алілій (η^2 або η^4) \rightarrow π -алілій (η^3)

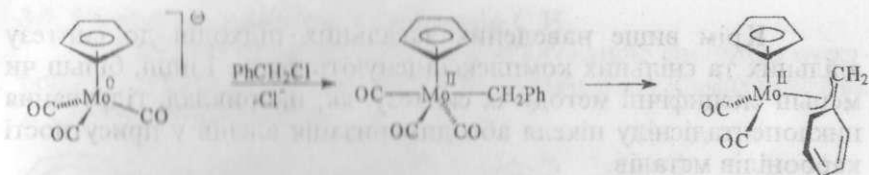
1. Сіль металу та елементорганіл головної підгрупи



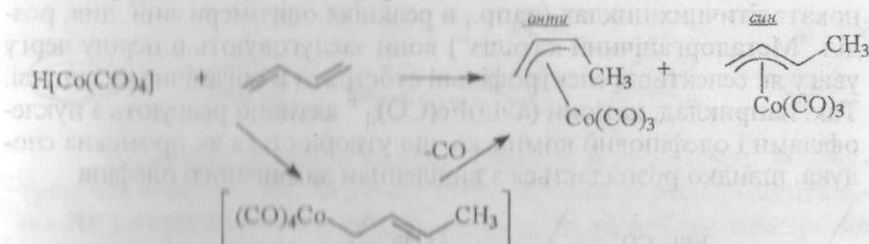
Це є загальний шлях до отримання бінарних алілійних комплексів. Реакції проводяться при низьких температурах, оскільки сполуки цього типу термічно дуже лабільні.

2. Карбоніли металів або карбонілметалати та алілійгалогенід

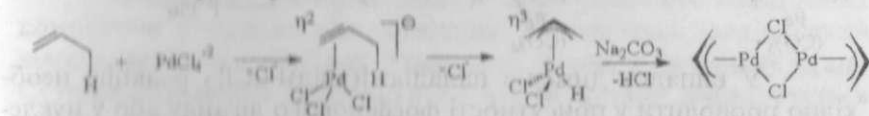




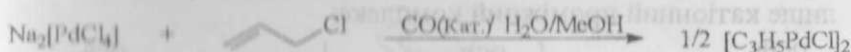
або гідрид металу та діолефін



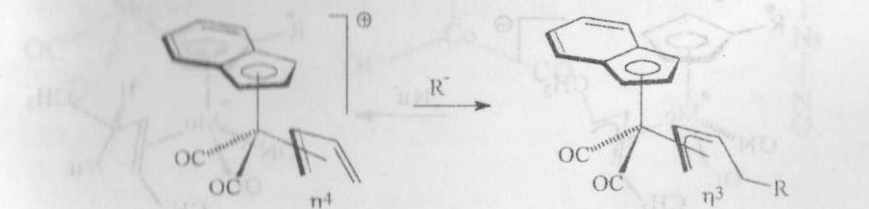
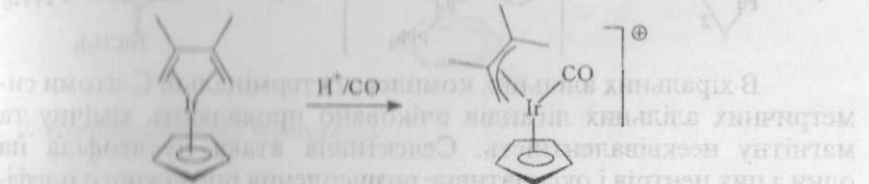
3. Сіль металу, олефін та основа



або сіль металу та алілгалогенід

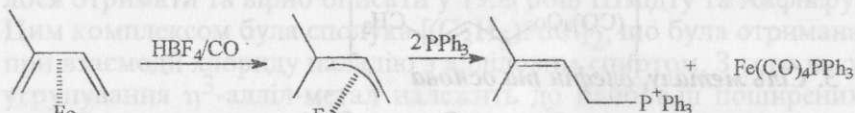


4. Електрофільне або нуклеофільне приєднання до діолефінових комплексів

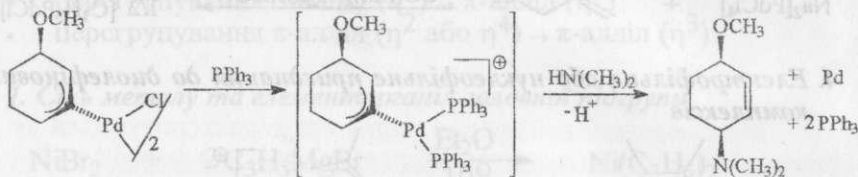


Крім вище наведених загальних підходів до синтезу алільних та снільних комплексів існують також і інші, більш чи менш специфічні методи їх синтезу, як, наприклад, гідрування циклопентадієнілу нікеля або димеризація аленів у присутності карбонілів металів.

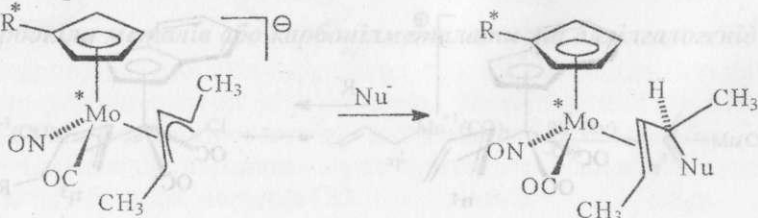
Поряд з великим значенням алільних комплексів у гомогеннокаталітичних циклах (напр., в реакціях олігомеризації, див. розділ "Металорганічний каталіз") вони заслуговують в першу чергу увагу як селективні електрофільні субстрати в органічному синтезі. Так, наприклад, катіони (алілі)Fe(CO)₄⁺ активно реагують з нуклеофітами і олефіновий комплекс, що утворюється як проміжна сполука, швидко розпадається з виділенням заміщеного олефіна



У випадку димерів паладію $[(\text{алілі})\text{PdCl}]_2$ реакцію необхідно проводити у присутності фосфінового ліганду або у нуклеофільному розчиннику оскільки достатньо реакційно здатним є лише катіонний проміжний комплекс:



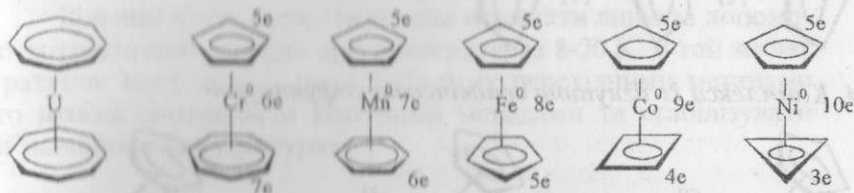
В хіральных алільних комплексах термінальні С-атоми симетричних алільних лігандів очікувано проявляють хімічну та магнітну нееквівалентність. Селективна атака нуклеофіла на один з цих центрів і оксидативне розщеплення проміжного олефінового комплексу може вести до хіральных олефінів з високою енантіомерною чистотою:



3.9. Комплекси циклічних π -лігандів C_nH_n .

Циклічні ліганди C_nH_n з π -кон'югованою системою електронів зустрічаються, як правило, в наступних п'яти класах речовин:

1. Сендвічеві комплекси

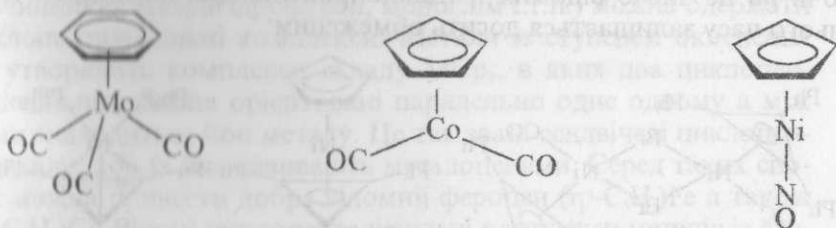


Показані метал-лігандні комбінації відповідають 18-електронним комплексам. Вони всі були реалізовані експериментально. Як уже раніше зазначалося, правило 18 валентних електронів до комплексів лантанідів та актинідів не застосовується.

Випадком альтернативного формулювання сендвічевих комплексів є присвоєння лігандові у комплексі заряду, який відповідає його найбільш стабільній формі у вільному стані. Ступінь окиснення центрального атома металу вираховується тоді із принципу електронейтральності сполуки.



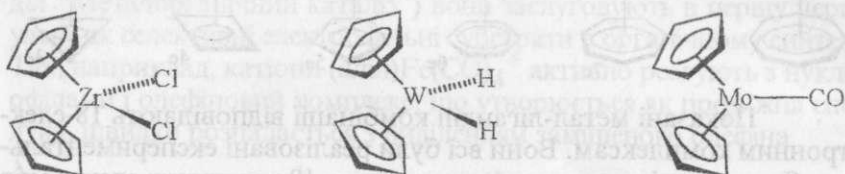
2. Напівсандвічеві комплекси



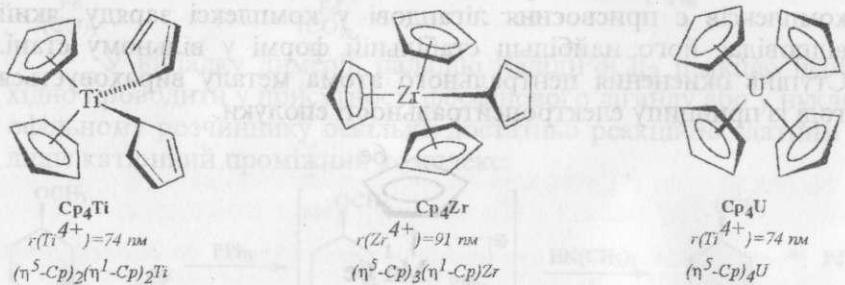
3. Багатодахові сендвічеві комплекси



4. Комплекси із зігнутою сендвічевою структурою

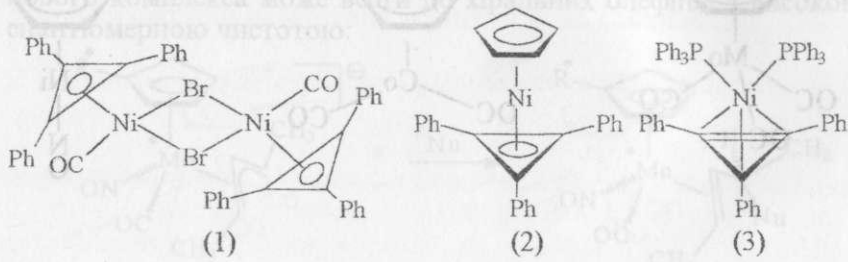


5. Комплекси з більш ніж двома C_nH_n -лігандами



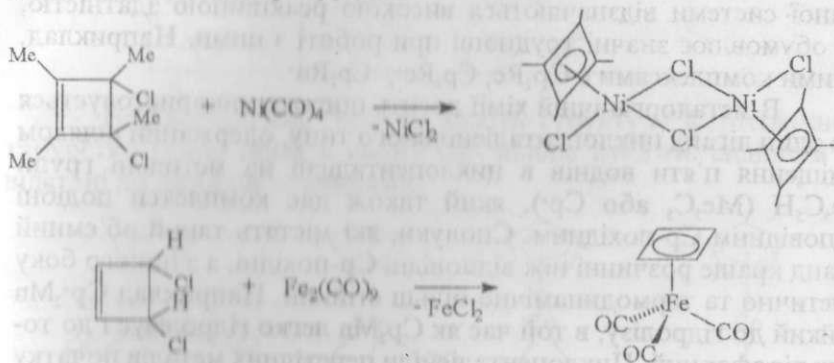
3.9.1. $C_3R_3^+$ та C_4H_4 як ліганди.

Циклопропенільний катіон $Ph_3C_3^+$ як найпростіша згідно з правилом Хюкеля ($4n+2$ π -електрони, $n=0$) був вперше отриманий в 1957 р, тоді як $C_3H_3^+$ -катіон десятьма роками пізніше. Незважаючи на це число відомих η^3 -циклопропенільних комплексів до цього часу залишається досить обмеженим:



Цікавим аспектом циклопропенільних сполук перехідних металів є багатогранність координаційної геометрії C3-фрагмента: поряд із аксіально симетричними Ni-C3Ph3-комплексами (1,2) зустрічаються також асиметричні форми (3).

Вільний циклобутадієн можна отримати лише за допомогою фотолітичних методів при температурах 8-20 К. В той же час за рахунок координації циклобутадієну перехідними металами його можна синтезувати хімічними методами та стабілізувати при звичайних температурах:



3.9.2. C_5H_5^- та C_5R_5^- як ліганди

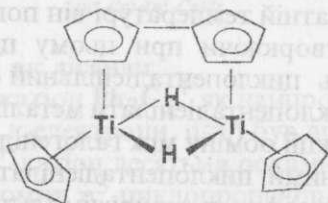
Циклопентадієн (C_5H_5) являється слабкою кислотою ($\text{p}K \sim 9$). Вже при кімнатній температурі він повільно реагує з металічним натрієм утворюючи при цьому циклопентадієнілат натрію, який містить циклопентадієнільний аніон C_5H_5^- (Cp). Відомі і інші йонні циклопентадієнілати металів такі, як MgCp_2 та TiCp . Проводячи реакції обміну між галогенідами металів та вищеприведеними йонними циклопентадієнілатами в органічних розчинниках (тетрагідрофуран, монолім і т.п.) можна одержати циклопентадієнільні комплекси. Метали із ступенем окиснення +2 утворюють комплекси складу MCp_2 , в яких два циклопентадієнільних кільця орієнтовані паралельно одне одному а між ними знаходиться йон металу. Це так звані сендвічеві циклопентадієніли, або їх ще називають металоценами. Серед таких сполук можна привести добре відомий фероцен ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) Fe а також ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) Cr . Відомі циклопентадієнільні комплекси металів із ступенем окиснення три, чотири та п'ять (CoCp_2^+ , Cp_2TiCl_2 , ZrCp_2Cl_2 , Cp_2NbBr_2). Стійким на повітрі являється лише фероцен в той час

як інші сполуки досить енергійно взаємодіють з вологою та киснем повітря. Наприклад кобальтоцен самовільно загоряється на повітрі і легко окиснюється під дією CCl_4 . Деякі з них можуть бути сублімовані в високому вакуумі.

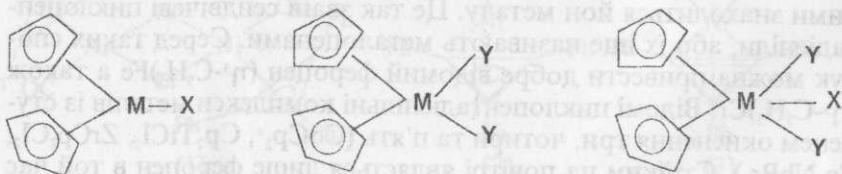
Окрім гомоліндних циклопентадієнілів відомі комплекси складу Cr_2ML_n в яких n змінюється від одиниці до трьох (зігнуті металоцени) а також комплекси складу CrML_n де n змінюється від одиниці до чотирьох (напівсенвічеві сполуки).

Металоцени другого та третього перехідних рядів періодичної системи відзначаються високою реакційною здатністю, що обумовлює значні труднощі при роботі з ними. Наприклад, такими комплексами є Cr_2Re , Cr_2Re^+ , Cr_2Ru^+ .

В металорганічній хімії досить широко використовується ще один ліганд циклопентадієнільного типу, одержаний шляхом заміщення п'яти воднів в циклопентадієні на метильні групи $\text{Me}_5\text{C}_5\text{H}$ (Me_5C_5 або Cr^*), який також дає комплекси подібні відповідним Cr-похідним. Сполуки, які містять такий об'ємний ліганд краще розчинні ніж відповідні Cr-похідні, а з іншого боку кінетично та термодинамічно більш стійкий. Наприклад Cr_2Mn стійкий до гідролізу, в той час як Cr_2Mn легко гідролізує і до того ж пірофорний. Циклопентадієніли перехідних металів початку ряду часто проявляють здатність димеризуватись, як це показано для комплексу титану. Для того щоб запобігти цьому, можна скористатись об'ємним Cr^* -лігандом.



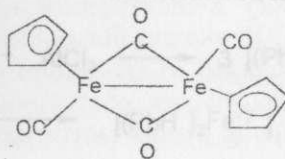
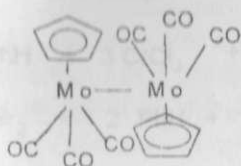
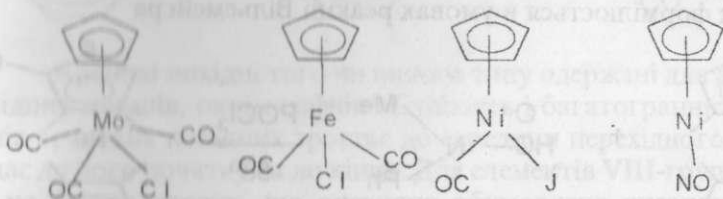
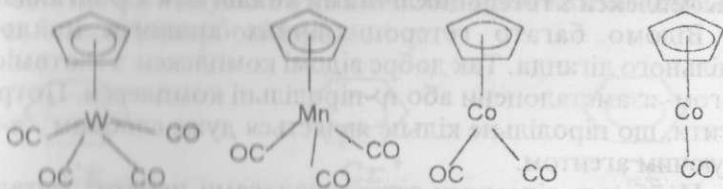
В зігнутих сендвічевих сполуках кільця не паралельні. Існує три типи таких сполук



В сполуках третього типу ліганди X, Y і Z лежать в одній площині. Приклади таких типів стотук наведені в таблиці нижче:

Cp_2FeH $Fe(1Y) d^4$	Cp_2MoH_2 $Mo(1Y) d^2$	Cp_2TaH_3 $Ta(Y)d^0$
Cp_2MoCO $Mo(11)d^4$	$Cp_2Zr(Cl)H$ $Zr(1Y) d^0$	$Cp_2Nb(C_2H_4)(Et)$ $Nb(111) d^2$
Cp_2ReH $Re(111) d^4$	$Cp_2ReH_2^+$ $Re(Y) d^2$	Cp_2WH_3 $W(1Y) d^0$

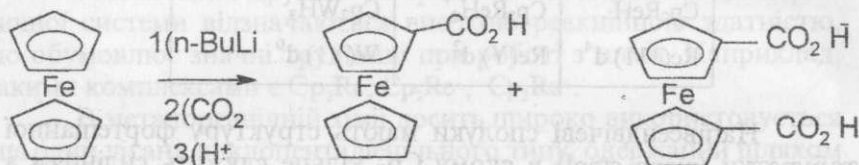
Напівсендвічеві сполуки мають структуру фортепіанної табуретки (piano stool) в якому Cp- кільце служить сидінням а відстані до лігандів — ніжками.



3.9.2.1. Деякі реакції металоценів.

Карбоногідрогенове кільце у фероцені вступає в різноманітні реакції електрофільного заміщення. Так його можна ацилювати і алкілувати по Фрідело-Крафтцу, сульфувати і металувати бутиллітієм. В сполуці $\text{SrMn}(\text{CO})_3$ кільце також вступає в реакції електрофільного заміщення але значно повільніше.

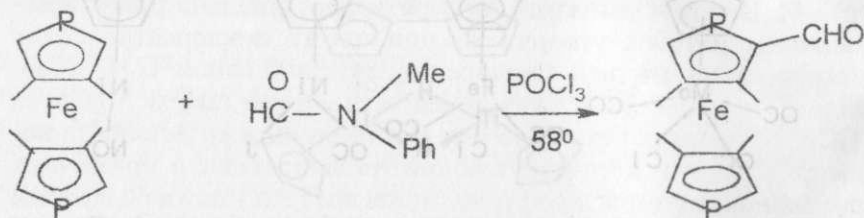
Фероцен легко літується бутиллітієм, що можна використати для одержання функціоналізованих фероценів



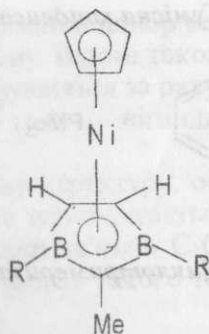
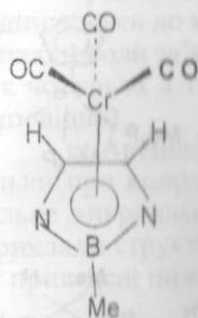
3.9.3. Комплекси з гетероциклічними аналогами Sr-ліганда

Відомо багато гетероциклічних аналогів циклопентадієнільного ліганда. Так добре відомі комплекси з азотвмісним аналогом-азаметалоцени або η^5 -піролільні комплекси. Потрібно відмітити, що піролільне кільце являється дуже слобким π -комплексуючим агентом.

Найбільш відомими гетероаналогами простих металоценів є фосфаметалоцени. Аналогічний фероцену 1,1'-дифосфафероцен формілюється в умовах реакції Вільсмейєра

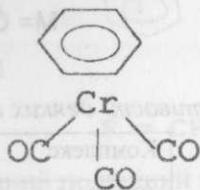
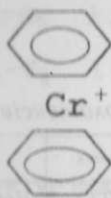
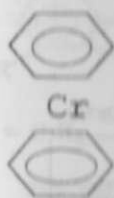


Відомі також арсаметалоцени та стибаметалоценги. Нижче наведені формули деяких інших гетероаналогів циклопентадієнільних комплексів.



3.10. η^6 -Аренові та інші споріднені комплекси

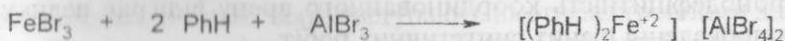
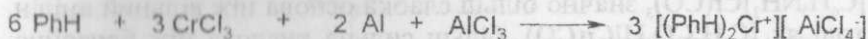
Відомо багато комплексів перехідних металів в яких в ролі лігандів виступають ароматичні кільця. Типовими представниками такого типу сполук є дибензолхром, катіон дибензолхрому та бензолтрикарбонілхром



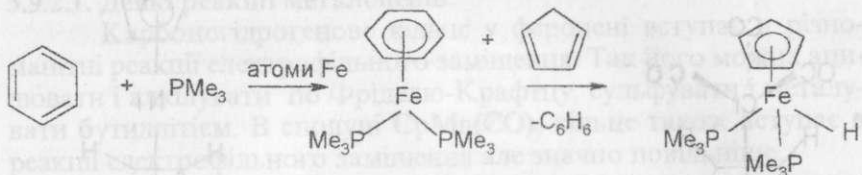
Аренові похідні того чи іншого типу одержані для всіх перехідних металів, окрім гафнію. Стійкість і багатогранність всіх типів аренових похідних зростає до середини перехідного ряду і падає до його початку та до кінця. Для елементів VIII-групи відомо не багато сполук, що очевидно обумовлено високою заселеністю d-рівня цих металів. Аренові похідні різних типів найбільш властиві для металів VI групи періодичної системи, в той час, як метали IV групи утворюють їх з неохотою.

Аренові комплекси можна одержати різними методами

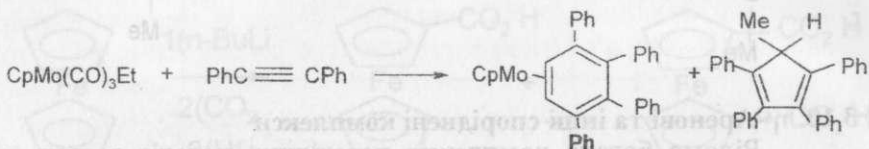
1. Метод Фішера



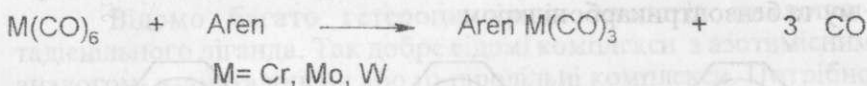
2. Сумісна конденсація парів металів з відповідним лігандом



3. Циклотримеризація двозаміщених ацетиленів



4. Витіснення карбонільних груп із карбонілів металів



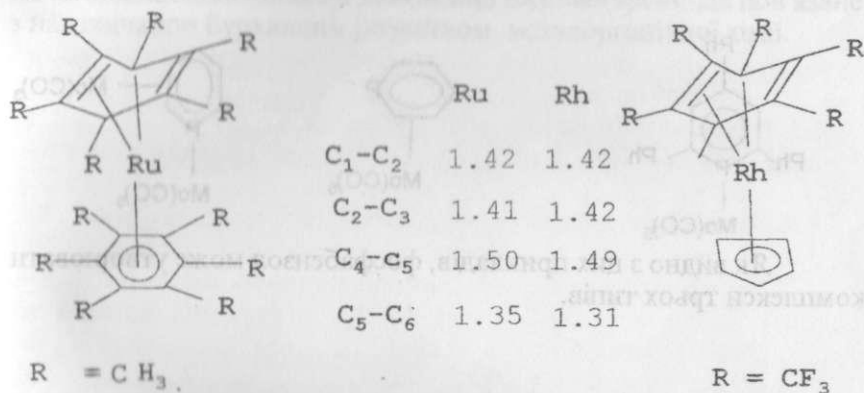
Властивості деяких аренових комплексів приведені нижче

Комплекс	$t_{\text{топл}}$	$T_{\text{розкл}}$	колір
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}$	277	~ 333	Червоно-коричневий
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$	284	> 330	Коричнево-чорний
$[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2$	180	260	Жовтий
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$	-	~ 115	Зелений
$[(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}]_2$	-	-	Рожево-жовтий
$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{W}$	-	> 160	Зелений

При координуванні до металу ареновий ліганд втрачає значну частину π -електронної густини. Наприклад комплекс $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]\text{Cr}(\text{CO})_3$ значно більш слабка основа ніж вільний анілін, тоді як $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]\text{Cr}(\text{CO})_3$ більш сильна кислота ніж бензойна. Електронodefіцитність координованого арену відіграє велику роль в проведенні різних синтетичних робіт.

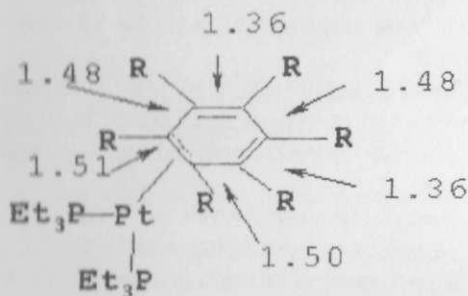
Аренова група виступає, як шестиелектронний донор координуючись до металу шістьма атомами карбону. Відомі також випадки коли зв'язування аренового кільця відбувається за рахунок чотирьох а також двох атомів карбону (η^4 та η^2 — ліганди, відповідно).

η^4 -Аренові комплекси мають дуже цікаву структуру, оскільки при координації тільки чотирьох атомів спостерігається сильне викривлення планарності кільця і довжин зв'язків С-С. Приклади структурно-охарактеризованих комплексів такого типу приведені нижче

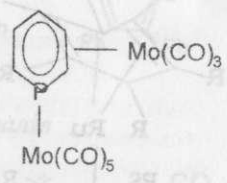
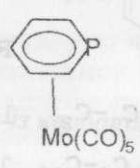
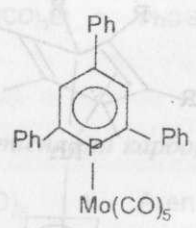
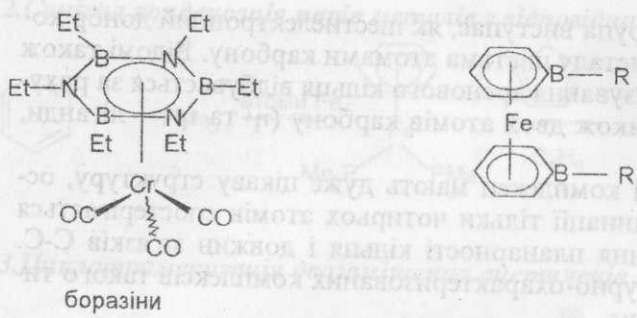


В кожній із цих структур некоординований подвійний зв'язок найкоротший, тоді як довжини решти зв'язків альтернують.

Приклад комплексу в якому здійснюється η^2 -аренова координація представлений нижче



Гетероароматичні кільця утворюють з перехідними металами комплекси в яких вони виступають шестиелектронними донорами. Нижче наведені приклади комплексів з деякими з таких лігандів



Як видно з цих прикладів, фосфабензол може утворювати комплекси трьох типів.



При координуванні до металів фосфабензол виступає як трьохцентровий ліганд, значну частину π -електронної густини. Наприклад, комплекс $[C_5H_4NHCr(CO)_3]$ значно більш слабко зв'язаний з металом, ніж відповідний фероцен. Тетракарбонілфосфабензол утворює комплекси з металом, які є менш зв'язаними, ніж відповідні фероцени. Наприклад, комплекс $[C_5H_4NHCr(CO)_3]$ значно більш слабко зв'язаний з металом, ніж відповідний фероцен.

Заключення

В цьому посібнику ми намагались висвітлити основи хімії сполук перехідних металів з різними органічними молекулами (хімії металорганічних сполук). Було досить детально розглянуто основні типи таких сполук, а також питання пов'язані з природою хімічного з'язку та особливостями їх будови. Ми також спробували відобразити сучасні тенденції розвитку цієї області хімії, але зразу ж хочемо відмітити, що останні наші наміри за час написання та видання посібника в деякій мірі вже застаріли. Це пов'язане з надзвичайно бурхливим розвитком металорганічної хімії.

Зміст

Вступ	3
Розділ 1. Основні етапи розвитку металорганічної хімії та її актуальні сучасні проблеми	4
1. Історичний огляд	4
1.2. Актуальні тенденції розвитку елементарної хімії	7
Розділ 2. Загальні поняття металорганічної хімії	10
2.1. Системи класифікації і номенклатури металорганічних сполук	10
2.2. Природа хімічного зв'язку в металорганічних сполуках та їх структура	17
2.2.1. Ступінь окиснення, електронна конфігурація та коор- динаційне число металу	17
2.2.2. Правило 18 валентних електронів	19
2.2.3. Основні типи хімічного зв'язку в металорганічних спо- луках	24
2.3. Енергія, полярність та реакційна здатність зв'язку М-С	30
2.3.1. Стабільність елементарних головних підгруп	30
2.3.2. Лабільність елементарних головних підгруп	33
Розділ 3. Огляд металорганічних сполук перехідних металів по типам лігандів	35
3.1. Галогеніди (F, Cl, Br, I)	35
3.2. Кисневмісні ліганди	35
3.3. Азотовмісні ліганди	36
3.4. Фосфінові ліганди	36
3.5. Гідриди	37
3.6. s-Донорні ліганди в органілах перехідних металів	38
3.6.1. Методи отримання алкілів та арилів перехідних ме- талів	38
3.6.2. Деякі властивості s-органілів перехідних металів	41
3.6.3. s-Органіли перехідних металів <i>in vivo</i>	45
3.7. s-Донорні/p-акцепторні ліганди в органілах перехідних металів	47
3.7.1. Алкенили перехідних металів	47
3.7.2. Алкінили перехідних металів	51
3.7.3. Карбенові комплекси перехідних металів	53
3.7.3.1. Методи одержання карбенових комплексів	54
3.7.3.2. Реакції карбенових комплексів перехідних металів	57

3.7.4. Карбінкові комплекси перехідних металів та методи їх отримання	60
3.7.5. Карбоніли металів	62
3.7.5.1. Методи отримання карбонілів металів	63
3.7.5.2. Можливі варіанти зв'язування молекули CO в карбонілах перехідних металів	64
3.7.5.3. Найважливіші типи реакцій за участю карбонілів перехідних металів	66
3.7.6. Карбонілметалати та карбонілметалгідриди	69
3.7.7. Карбонілгалогеніди	71
3.7.8. Ізонітрильні комплекси перехідних металів	72
3.7.8.1. Методи одержання ізонітрильних комплексів	73
3.7.8.2. Реакції ізонітрильних комплексів	74
3.8. s,p-Донорні/p-акцепторні — ліганди	75
3.8.1. Олефінові комплекси	75
3.8.1.1. Методи одержання	75
3.8.1.2. Природа зв'язку в моноолефінових комплексах та їх будова	79
3.8.1.3. Реакції комплексів з некон'югованими олефінами	82
3.8.2. Алкінові комплекси	83
3.8.2.1. Гомоалкінові комплекси	83
3.8.2.2. Алкін як містковий ліганд	85
3.8.2.3. Олігомеризація алкінів	86
3.8.3. Алільні та снільні комплекси	87
3.8.3.1. Алільні комплекси	88
3.9. Комплекси циклічних p-лігандів C _n H _n	91
3.9.1. C ₃ R ₃ ⁺ та C ₄ H ₄ як ліганди	92
3.9.2. C ₅ H ₅ ⁻ та C ₅ R ₅ ⁻ як ліганди	93
3.9.2.1. Деякі реакції металоценів	96
3.9.3. Комплекси з гетероциклічними аналогами Sr-ліганда	96
3.10. h ^c — Ареніві та інші споріднені комплекси	97
Заклучення	101