

ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Сергей Николаевич Конченко

к. 408 (II), e-mail: konch@niic.nsc.ru

<ftp://heap/incoming/KONCHENKO/Organometallics/Lectures>

Предмет металлоорганической химии:

соединения со связью металл-углерод

Считается, что связь поляризована $M^{\delta+}-C^{\delta-}$

Электроотрицательность элементов по

Полингу

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 2.2																	He
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.3											Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.1	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 2.9	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.1	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 1.8	Sb 2.0	Te 2.1	I 2.6	Xe
Cs 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.3	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 1.6	Pb 1.9	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	Rn

Источники: L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., 1960, Ithaca
A.L. Alfred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, V. 17, P. 215

*	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.2	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.3	Yb 1.1	Lu 1.3
**	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.4	Np 1.4	Pu 1.3	Am 1.1	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3

Факторы, влияющие на

электроотрицательность

1) Гибридизация атома углерода:

EN(C) увеличивается с увеличением вклада s-орбитали в гибридные орбитали

$$\text{EN}(\text{C}(\text{sp}^3)) = 2.5 \quad \text{EN}(\text{C}(\text{sp}^2)) = 2.7 \quad \text{EN}(\text{C}(\text{sp})) = 3.3$$

сравнимо с:

$$\text{EN}(\text{S}) = 2.6$$

$$\text{EN}(\text{Cl}) = 3.1$$

Коррелирует с увеличением кислотности в

ряду:



Факторы, влияющие на электроотрицательность

2) Степень окисления металла:

EN(C) увеличивается с увеличением степени окисления элемента

$$EN(Tl(I)) = 1.62$$

$$EN(Tl(III)) = 2.04$$

(по Полингу)

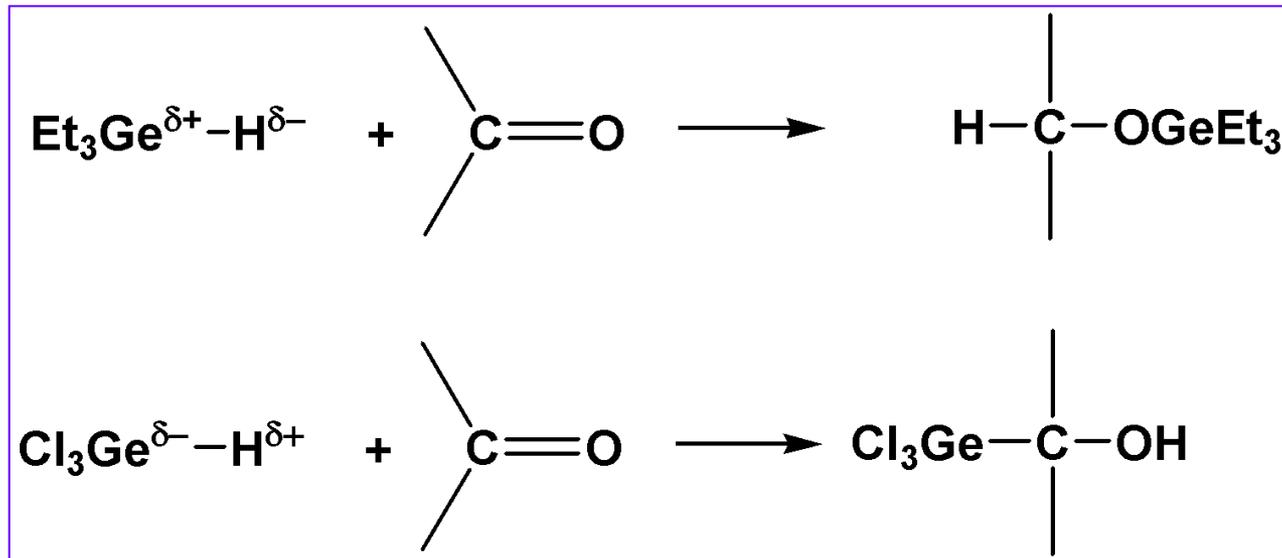
Факторы, влияющие на

электроотрицательность

3) Групповая электроотрицательность:

$$EN_g(\text{CH}_3) = 2.31$$

$$EN_g(\text{CF}_3) = 3.47$$



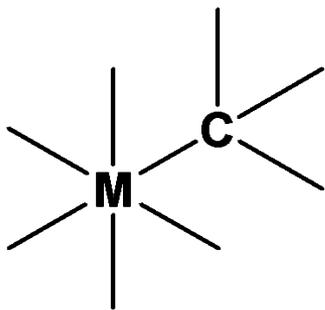
EN_g увеличивается с увеличением

электроноакцепторности заместителя

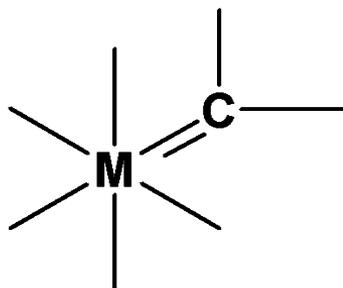
$EN_g(L_n M)$ возрастает с возрастанием π -акцепторных и

уменьшением π -донорных свойств L

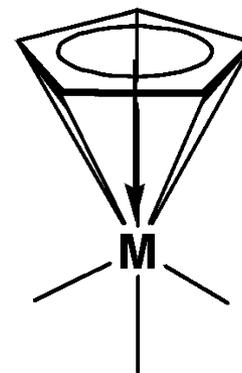
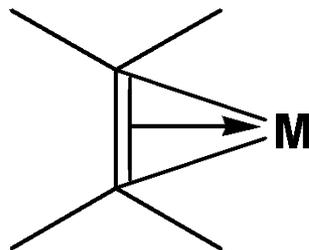
Тип связывания



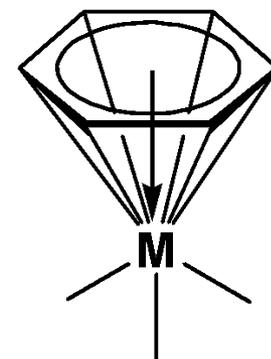
**σ -
СВЯЗЬ**



**$\sigma + \pi$ -
СВЯЗЬ**



π -СВЯЗИ

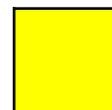


Условность деления на металлы и неметаллы в металлоорганической химии

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac*																
		*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

 - металлы

 - неметаллы

 - металлоид

Содержание курса лекций

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li	Be											B					
Na	Mg											Al	Si	P			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
Fr	Ra	Ac* *															
		*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Литература

Основная

- .К. Эльшенбройх . Металлоорганическая химия. Пер. с нем. Ю.Ф.Опруненко и Д.С.Перекалина, Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. - 746 с. : ил ISBN 978-5-9963-0203-1**
- .R.H. Crabtree. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 5th Ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2009.**
- .Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. Металлоорганическая Химия Переходных Металлов. в 2-х томах, Москва: Мир, 1989.**
- .Губин С.П., Шульпин Г.Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. - Новосибирск: Наука, 1984. - 282 с**

Литература

Дополнительная

1. **Comprehensive Organometallic Chemistry, 3-th ed., N. -Y., 2006**

2. **Методы элементоорганической химии.**

Т.В. Талалаева, К. А. Кочешков. **Литий, натрий, калий, рубидий, цезий.**

С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов. **Магний, бериллий, кальций, стронций, барий.**

Н. И. Шевердина, К. А. Кочешков. **Цинк, кадмий.**

Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов. **Ртуть.**

А. Н. Несмеянов, Р. А. Соколик. **Бор, алюминий, галлий, индий, таллий.**

К. А. Андрианов. **Кремний.**

К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский и др. **Германий, олово, свинец.**

Р. Х. Фрейдлина. **Мышьяк.**

А. П. Сколдинов, Н. Н. Землянский, К. А. Кочешков. **Сурьма, висмут.**

А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др. **Химия переходных металлов.**

Литература

Дополнительная

3. Herrmann/Brauer , *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Ed. W.A. Herrmann, Thieme, in 10 v.

<ftp://heap/incoming/KONCHENKO/Organometallics/Literature>

Краткая история развития металлоорганической химии – основные события и люди

Первые металлоорганические соединения (1760 г.):
оксид какодила (*cacodyl oxide*) и дикакодил (*dicacodyl*)

(от греческого *κακωδης* = мерзкопахнувший)



Cadet's fuming liquid

(жидкость красного цвета)



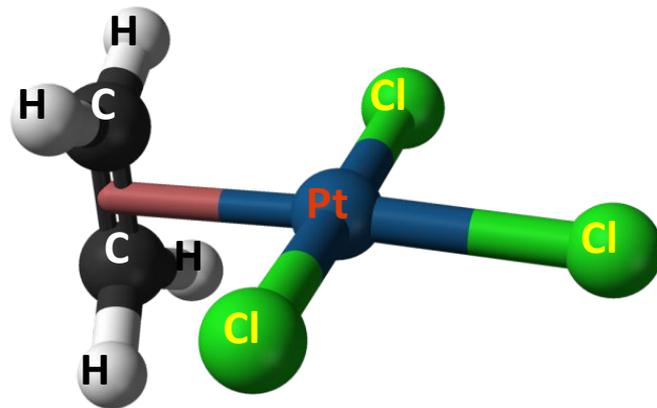
Луи Клод Каде де Гассикур (1731-1799)
(Louis Claude Cadet de Gassicourt)

Изучение производных Me_2As продолжены
Р. Бунзеном в 1840 г.

Dietmar Seyferth, «Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl Compounds of Bunsen», *Organometallics*, 2001, V. 20, No. 8, P. 1488¹⁴

Первый олефиновый комплекс (1827 г.)

William Christopher Zeise (Копенгаген, Дания)



Соль

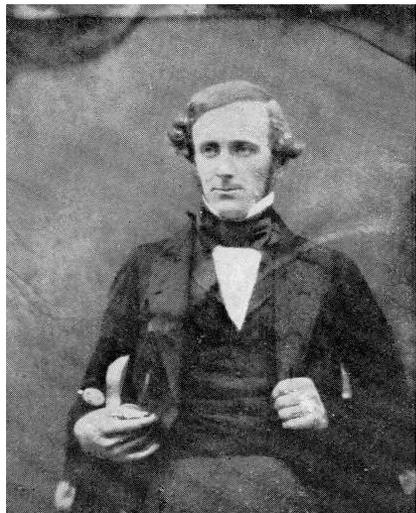
Цейзе

1868 г. - немецкий химик Бирнбаум получил, используя этилен

Структура определена РСА и опубликована в 1969 г.

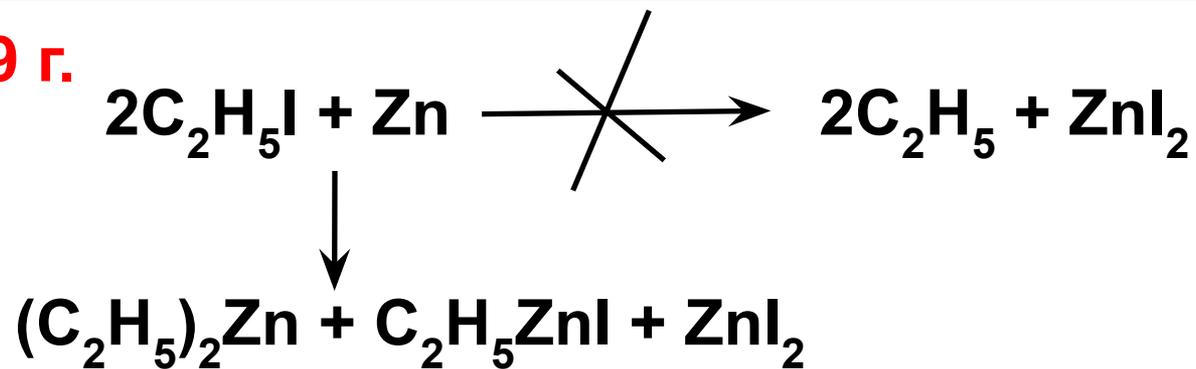
L. B. Hunt (1984). [The First Organometallic Compounds: WILLIAM CHRISTOPHER ZEISE AND HIS PLATINUM COMPLEXES](http://www.platinummetalsreview.com/pdf/pmr-v28-i2-076-083.pdf)". *Platinum Metals Review* 28 (2): 76–83.
<http://www.platinummetalsreview.com/pdf/pmr-v28-i2-076-083.pdf>.

Sir Edward Frankland (1825-1899)

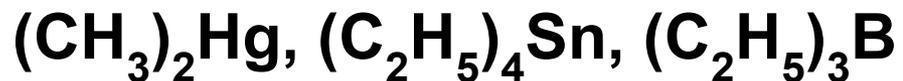
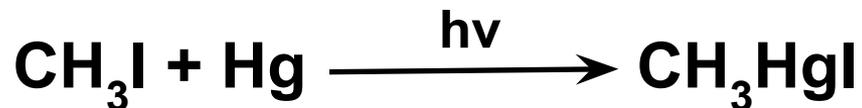


- ввел понятия «валентность» и «металлоорганика»
- разработал методику работы в отсутствие воздуха, используя водород, как защитный газ

1849 г.



1852 г.



В последующие годы R_2Hg и R_2Zn сыграли очень большую роль в развитии металлоорганического синтеза

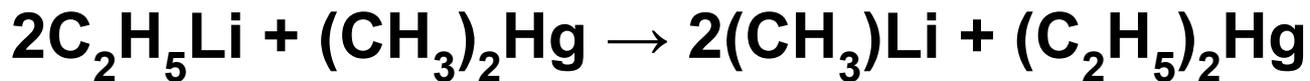
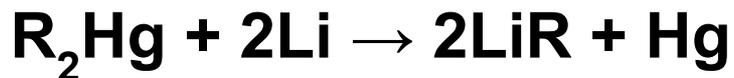
Например:



C. Friedel, J.M. Crafts (1863)

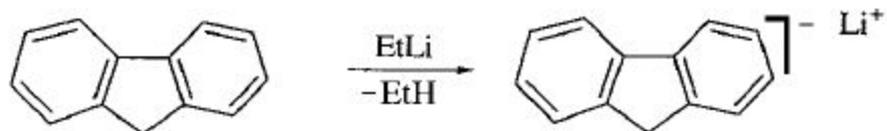
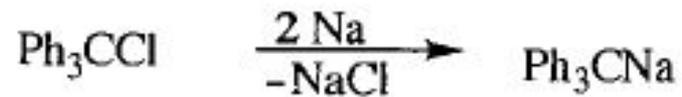


J.A. Wanklyn (1866)



трансалкилирование - W. Schlenk (1917)

W. Schlenk (1879–1943)



Аппаратура Шленка

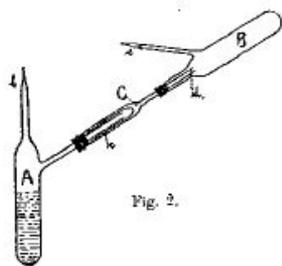


Fig. 2.

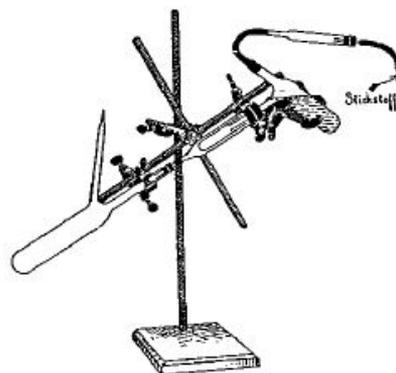


Fig. 3.

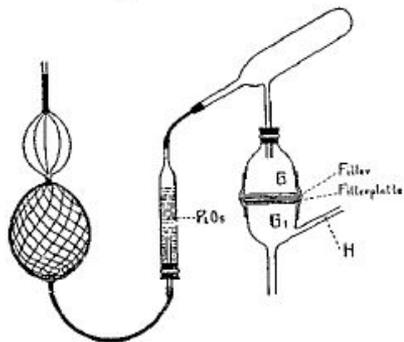
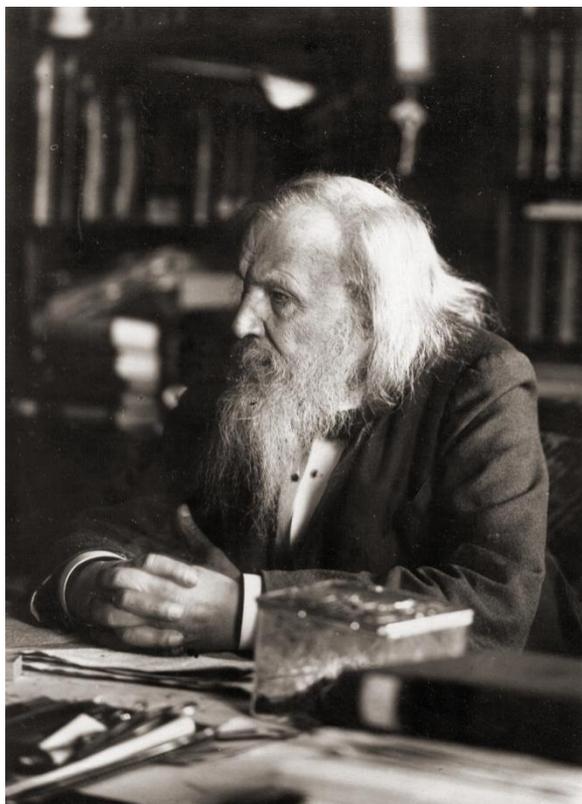


Fig. 4.



Д.И. Менделеев (1834-1907)

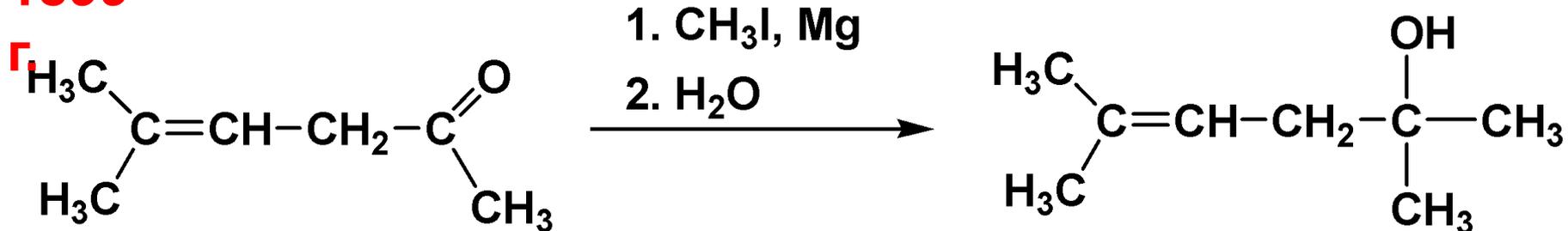
использовал знание о металлоорганических соединениях для предсказания новых элементов



Было известно	Предсказано (Д.И. Менделеев) 1871	Найдено (C. Winkler) 1887
$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $d = 0.761$ $t(\text{кип.}) = 153^\circ\text{C}$		
	Ека-Si(C_2H_5) ₄ $d = 0.96$ $t(\text{кип.}) = 160^\circ\text{C}$	Ge(C_2H_5) ₄ $d = 0.99$ $t(\text{кип.}) = 164^\circ\text{C}$
$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $d = 1.187$ $t(\text{кип.}) = 181^\circ\text{C}$		

P. Barbier (1848—1922) заменил цинк на магний в реакциях с алкилйодидами

1899



V. Grignard (1871-1935) – студент P. Barbier

развил синтетические методы с использованием RMgI
вместо очень чувствительных к воздуху R_2Zn

RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – реактивы Гриньяра

Нобелевская премия 1912 г. (совместно с P. Sabatier)

Реактивы Гриньяра нашли широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе

Например:

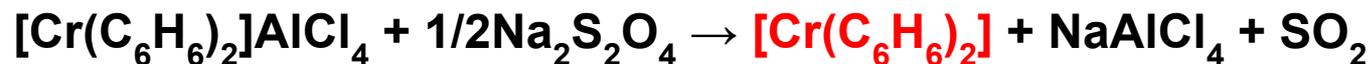


W.J. Pope (1909)

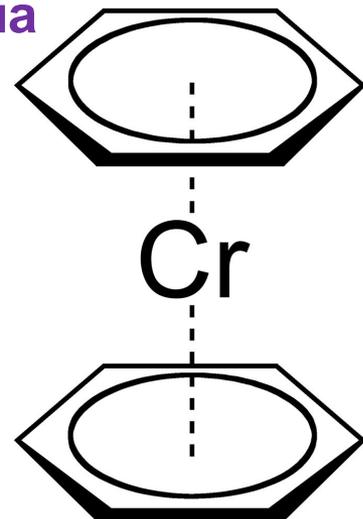


J.A. Wanklyn (1866)

в 1955, уже после открытия ферроцена Е.О. Fischer разработал рациональный синтез дибензолхрома

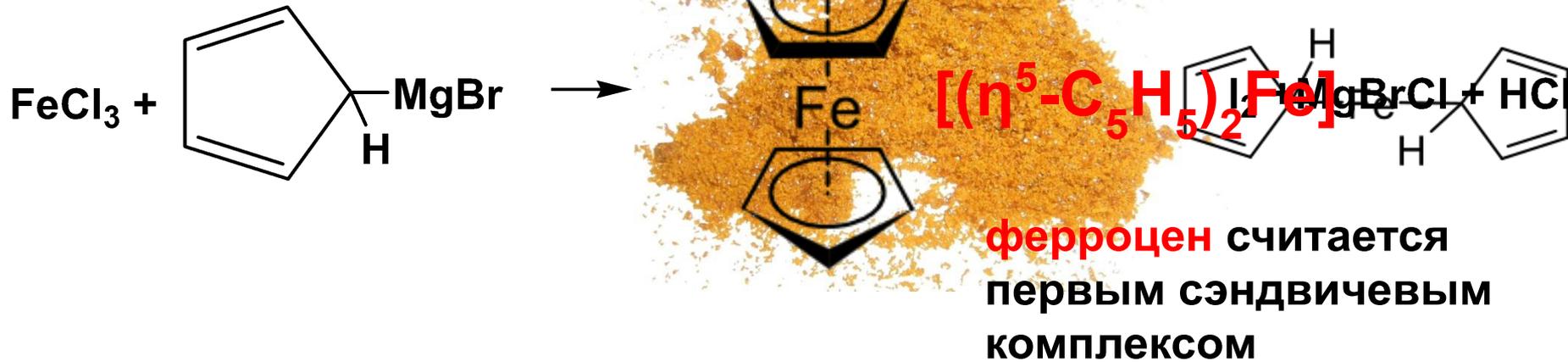


сэндвичевое соединение дибензолхром



Развитие химии π-комплексов

T. Kealy, P. Pauson (1951)



Началась эра «ценов»: никелоцен, кобальтоцен и т.д.

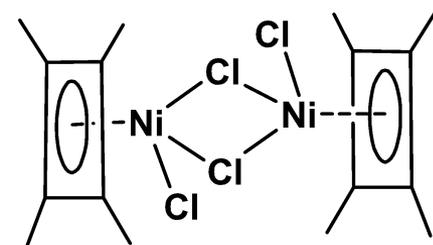
В развитие их химии значительный вклад внесли Robert Woodward, Geoffrey Wilkinson, Ernst Otto Fischer.

Нобелевская премия 1973 – E.O. Fischer и G. Wilkinson

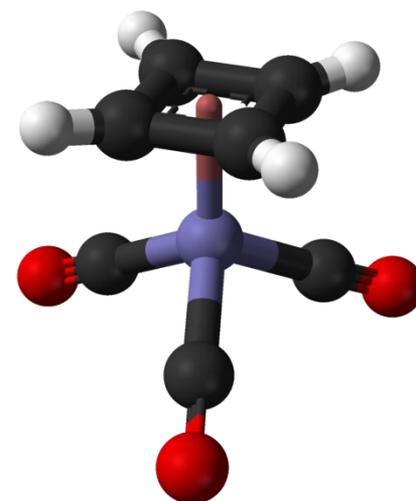
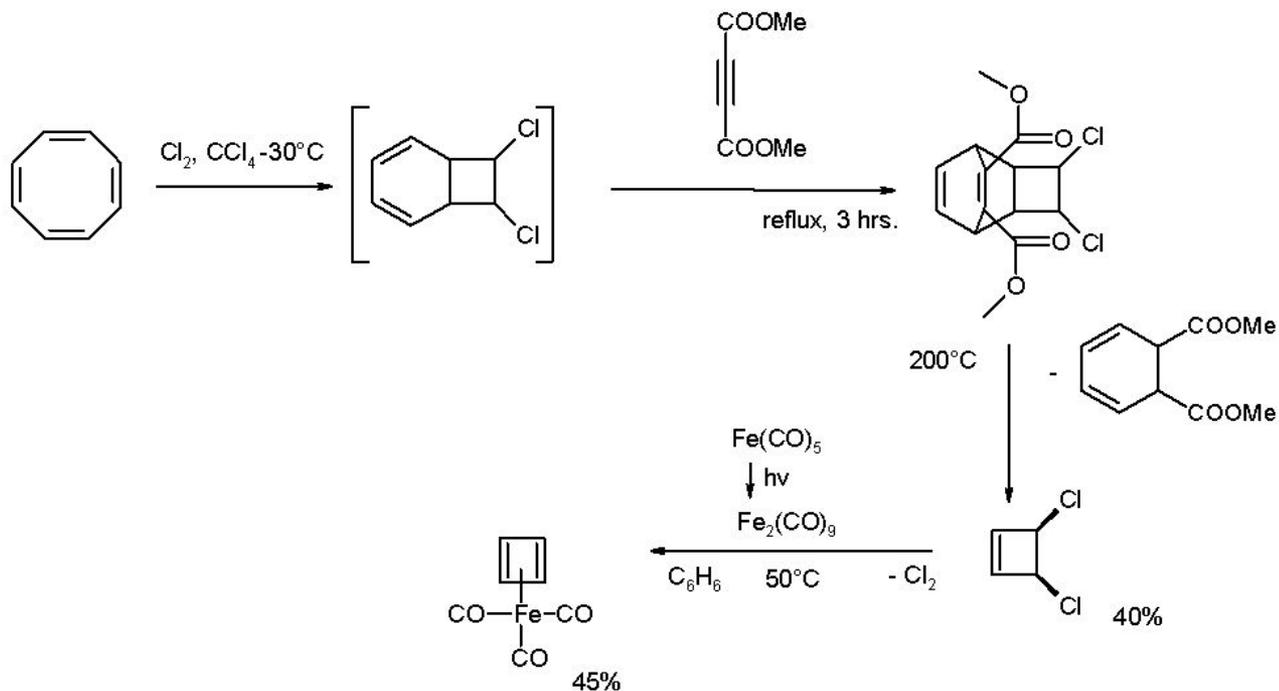
1. Фишер Э., Вернер Г. «π-комплексы металлов», М.: Мир, 1968.
2. Посон П. «Химия металлоорганических соединений», М.: Мир, 1970.
3. Губин С. П., Шульпин Г. Б. «Химия комплексов со связями металл — углерод», Новосибирск, Наука, 1984.

Развитие химии π-комплексов

1959 г. R. Criegee (1902-1975) – синтез $[(\eta^4-C_4Me_4)NiCl_2]_2$

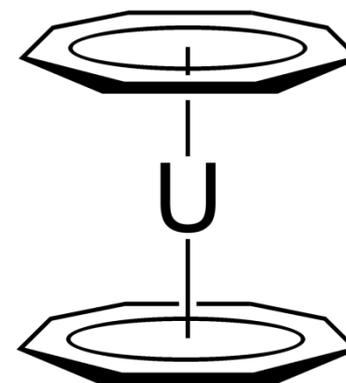
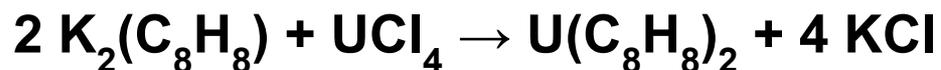
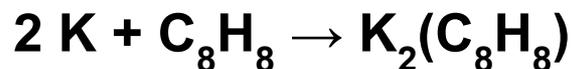


1965 г. R. Petit – синтез $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]_2$

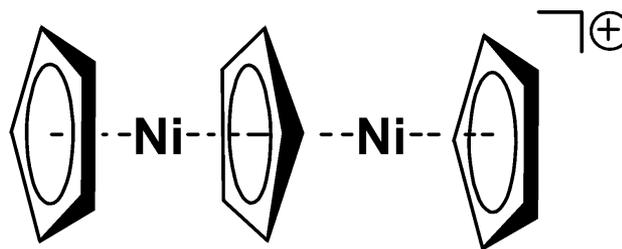


Развитие химии π-комплексов

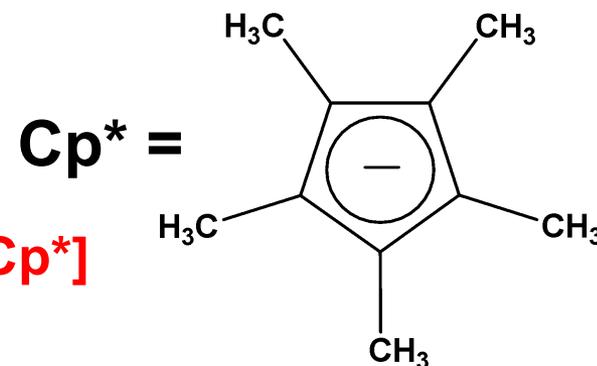
1968 г. А. Streitwieser – синтез ураноцена



1989 г. Н. Werner – синтез первого трехпалубного сэндвича

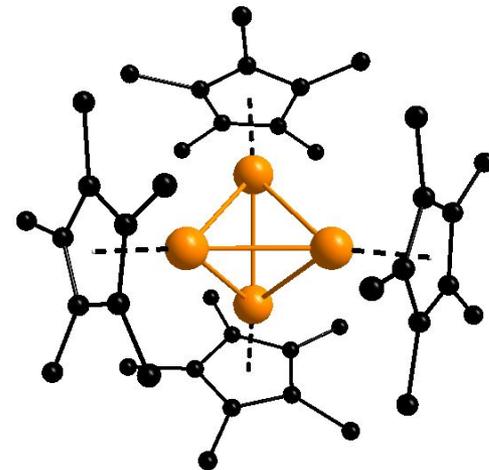
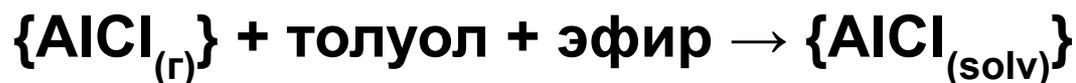
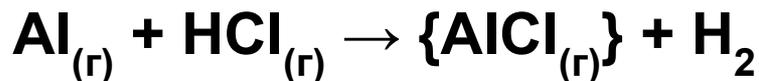


1989 г. Р. Jutzi – синтез силикоцена – $[\text{Cp}^*\text{SiCp}^*]$



Развитие химии π-комплексов

1989 г. H. Schnöckel – разработка синтеза $\text{AlCl}_{(\text{solv})}$ и далее – $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$



H. Schnöckel *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 564.

H.W. Roesky *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1729.

A. Haaland, H. Schnöckel *et al.* *Acta Chem. Scan.* 1994, 48, 172.

1994 г. S. Harder – синтез самого «легкого» сэндвича $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$

S. Harder, M.H. Prosenc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, No. 17, 1744

Карбонильные комплексы

1868 г. M.P. Schützenberger – синтез первого карбонильного комплекса $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$

1890 г. L. Mond – синтез первого бинарного карбонильного комплекса $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

1927 г. A. Job, A. Cassal – синтез $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

1928 г. W. Hieber начинает систематическое изучение химии карбониллов металлов

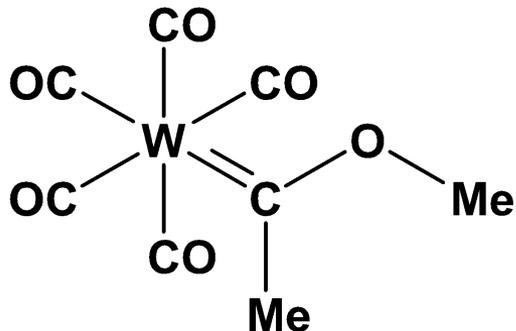


1931 г. W. Hieber – синтез первого карбонилгидрида $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$

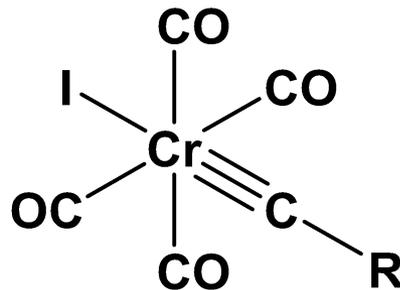
1999 г. A.H. Zewail – за изучение диссоциации связей M–M и M–C в $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ фемтосекундным импульсным лазером удостоен **Нобелевской премии**

Соединения с кратными связями М–С и М–М

Е.О. Fischer – синтез первых карбенового и карбинового комплексов



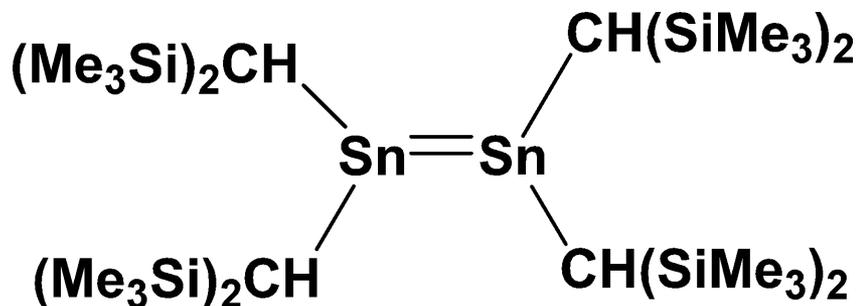
1964 г.



1973

г.

1976 г. M.F. Lappert – синтез первого «диметаллена»



1976 г. R.West – синтез $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$

Соединения с кратными связями М–С и М–М

1981 г. G. Becker – синтез первого «фосфаалкина»



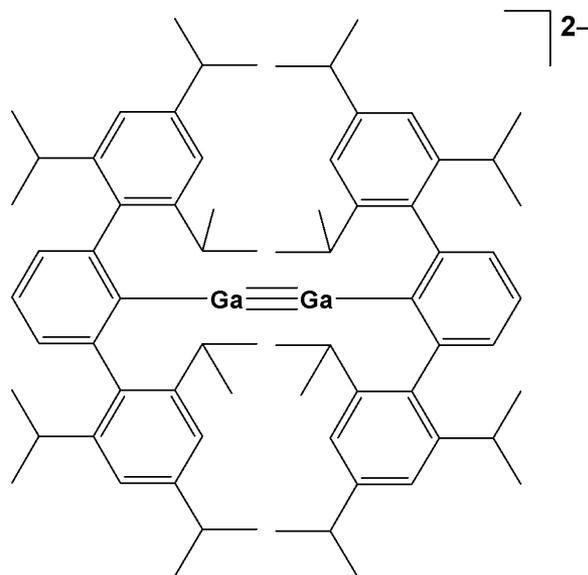
1996 г. P. Power – синтез первого соединения со связью



1997 г. C.C. Cummins – синтез комплекса с лигандом - атомом углерода

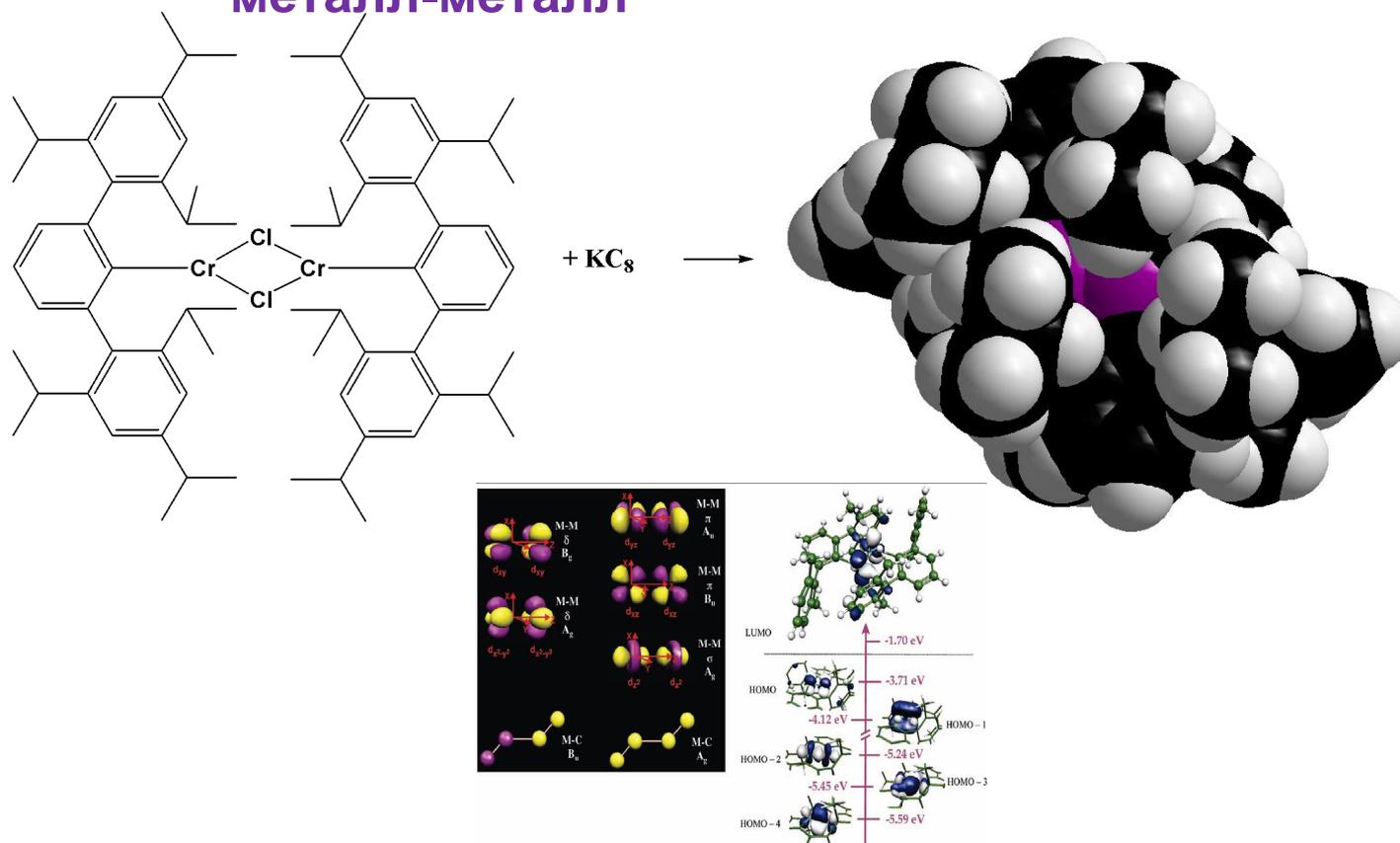


1997 г. G.M. Robinson – синтез первого соединения со связью $\text{Ga}\equiv\text{Ga}$



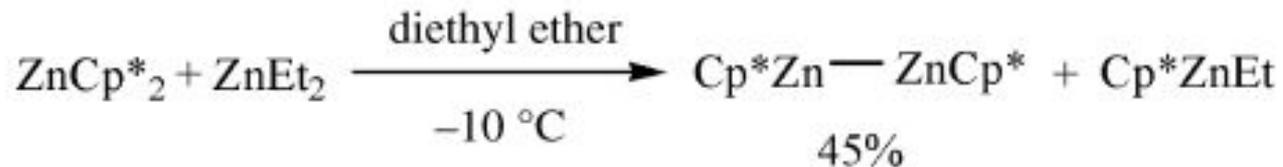
2005 г. А. Sekiguchi – охарактеризовал $R-Si\equiv Si-R$

2005 г. Р. Power – синтез первого соединения с пятерной связью металл-металл



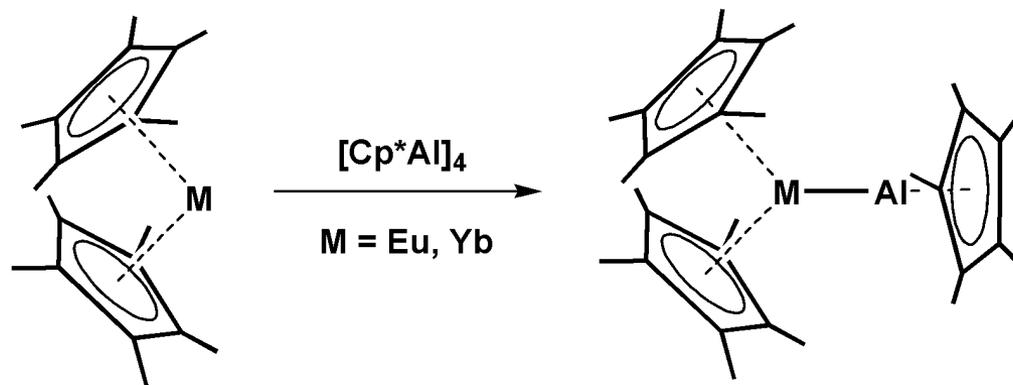
Соединения с необычными связями М–М

2004 г. E. Carmona – синтез первого соединения с пятерной связью металл-металл



I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science*, 2004, **305**, p. 1136

2006 г. S.N. Konchenko, P.W. Roesky – синтез первых соединений со связью Ln – Al



Gamer M. T., Roesky P. W., Konchenko S. N. e.a., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 4447

2008 г. J. Arnold использовал этот подход для синтеза соединений со связью U – Al и U – Ga

Minasian, S. G., Krinsky, J. L., Williams, V. A., Arnold, J. A. *JACS* 2008, **130**, 10086

История прикладной элементоорганической химии

Катализ

1922 г. T. Midgley, T.A. Boyd – внедрили $[\text{Et}_4\text{Pb}]$ в качестве антидетонационной добавки в бензин

1938 г. O. Roelen – открыл процесс гидроформилирования

1939 г. W. Reppe – начинает цикл работ по каталитическим превращениям ацетиленов в коорд. сфере переходных металлов

1943 г. E.G. Rochow (Е.Г. Рохов) – разработал «прямой» метод синтеза хлорсиланов, позволивший получать их в промышленных масштабах



1955 г. K. Ziegler, G. Natta – разработали катализатор для получения изотактических полиалкенов:

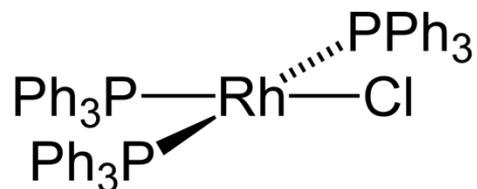
“галогенид переходного металла + AlR_3 ”

(Нобелевская премия 1963 г.)

История прикладной элементоорганической химии

Катализ

1965 г. G. Wilkinson, R.S. Coffey – установили, что $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ выступает гомогенным катализатором в реакциях гидрирования олефинов



Катализатор

(Нобелевская премия 1973 г.)

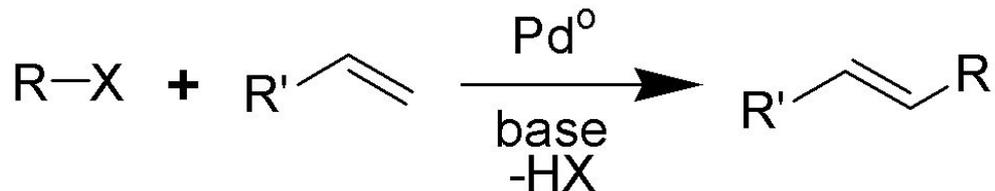
1965 г. J. Tsuji – открыл активацию связи C–C на Pd

1969 г. А.Е. Шилов – открыл гомогенную активацию связи C–H алкенов на комплексах Pt(II) в растворе

История прикладной элементоорганической химии

Катализ

1972 г. R.F. Heck – “palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis”



(Нобелевская премия 2010 г.)

1985 г. W. Kaminsky, H. Brintzinger – открытие нового поколения катализаторов изотактической полимеризации пропилена – цирконоцендихлорид + метилалюмоксан (MAO):



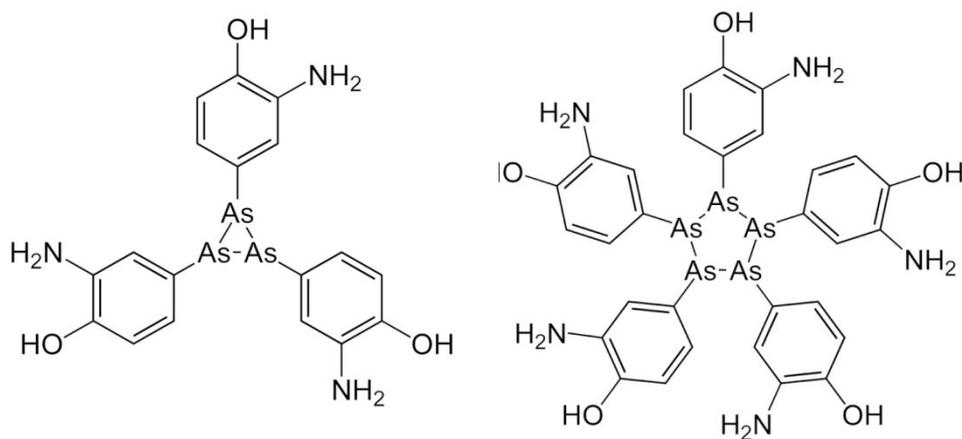
1986 г. R. Noyori – открытие каталитического энантиоселективного присоединения ZnR_2 к карбонильным соединениям

Нобелевская премия 2001 г. совместно с К.В. Sharpless и W.S. Knowles

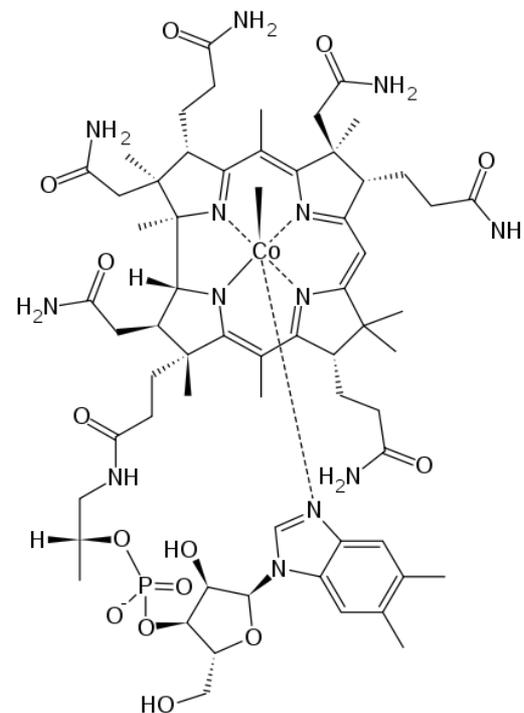
История прикладной элементорганической химии

Биохимия/Медицина

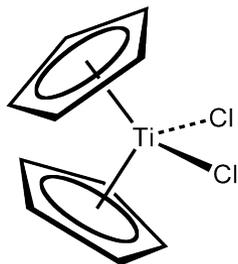
1909 г. Р. Ehrlich – внедряет Salvarsan как лекарство от сифилиса
(Нобелевская премия 1908 за развитие хемотерапии)



1961 г. D. Crowfoot Hodgkin обнаруживает связь Co–C в кобаламине с помощью РСА
(Нобелевская премия 1964 г.)



1979 г. Н. Köpf, Р. Köpf-Maier – канцеростатическое действие
[Cr₂TiCl₂]



To be continued...