

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.И. КУРАМШИН, Е.В. КОЛПАКОВА

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ**

Учебное пособие



КАЗАНЬ

2016

УДК 544.17; 544.47; 546.3

ББК 24.237

*Рекомендовано к изданию
Учебно-методической комиссией
Химического института им. А.М. Бутлерова
(протокол № 7 от 12 мая 2016 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Стойков И.И.**

доктор химических наук, в.н.с. **Яхваров Д.Г.**

Курамшин А.И., Колпакова Е.В.

Теоретические основы химии металлоорганических соединений переходных металлов и применение комплексов переходных металлов в катализе: учебное пособие / А.И. Курамшин, Е.В. Колпакова. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. – 136 с.

ISBN

В пособии рассматриваются вопросы истории становления и теоретических основ металлоорганической химии переходных металлов, а также примеры участия металлоорганических соединений в каталитических процессах, предназначенных для направленного получения органических и элементоорганических соединений с заданными свойствами. Пособие предназначено в помощь студентам и аспирантам Химического института им. А.М. Бутлерова при освоении курсов «Теоретические основы органической и элементоорганической химии», «Химия элементоорганических соединений» и «Физические методы исследования органических и элементоорганических соединений».

УДК 544.17; 544.47; 546.3

ББК 24.237

ISBN

© Курамшин А.И., Колпакова Е.В., 2016

© Издательство Казанского университета, 2016

Учебное издание

Курамшин Аркадий Искандерович, **Колпакова** Елена Владимировна

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ**

Учебное пособие

Научный редактор

В.И. Галкин

Компьютерная верстка

А.И. Курамшин, Е.В. Колпакова

Подписано в печать .

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 8,50

Уч.-изд. л. . Тираж 150 экз. Заказ

Отпечатано в типографии

Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37

тел. (843) 233-73-59, 233-73-28

Содержание

Введение.....	7
Глава 1. История металлоорганической химии	9
1760-1900: Первые металлоорганические соединения	9
1900-1950: Гриньяр, Сабатье, катализ и первые металлоорганические соединения	12
Первые представители важных классов металлоорганических соединений, полученные в первой половине XX века	14
1950-1960: Открытие ферроцена и «второе рождение» металлоорганической химии.....	15
1961-1981: Открытие кратных связей металл-углерод и золотой век катализа	19
1970-1985: Активация C–H связей углеводородов, метатезис σ - связей и молекулярный водород как лиганд	23
Глава 2. Электронное строение металлоорганических соединений переходных металлов	25
Теория кристаллического поля.....	25
Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы	28
Теория поля лигандов	29
π -Дативное взаимодействие.....	31
Правило 18 электронов (Правило Сиджвика).....	32
Исключения из правила 18 электронов	35
Степень окисления	37
Принцип электронейтральности.....	38
Транс-влияние.....	39
Глава 3. Типы лигандов.....	40
Карбонильные лиганды	40
Влияние лигандного окружения в комплексе на заряды атомов в карбонильном лиганде.....	42
Получение карбонильных комплексов	43
Мостиковые CO группы	44

Другие лиганды, подобные СО.....	45
Фосфорсодержащие лиганды.....	46
Толмановский электронный параметр и конический угол лигандов....	47
Аналоги фосфинов	49
Глава 4. Механизмы реакций.....	51
Диссоциативное замещение I_d	51
Ассоциативное замещение I_a	54
Окислительное присоединение и восстановительное отщепление	57
Согласованное присоединение	58
S_{N^2} -окислительное присоединение.....	60
Факторы, влияющие на скорость реакции	62
Радикальный механизм.....	62
Ионный механизм	64
Восстановительное отщепление.....	65
Биядерное восстановительное отщепление	70
Внедрение и элиминирование.....	70
Реакции внедрения с участием СО.....	72
Реакции внедрения с участием изонитрилов	75
Внедрение с участием алкенов и алкинов	75
Факторы, влияющие на скорость реакции	77
Чередующееся внедрение СО и алкена	79
Другие типы внедрения	79
Элиминирование	81
β -Элиминирование.....	81
Другие типы элиминирования	82
Глава 5. Физические методы исследования металлоорганических соединений.....	85
^1H ЯМР спектроскопия	85
Химические сдвиги	87
^{31}P ЯМР спектроскопия	88
^{13}C ЯМР спектроскопия.....	89
ИК спектроскопия	90

Глава 6. Общие вопросы катализа	93
Глава 7. Катализируемое переходными металлами гидрирование и элемент-гидрирование кратных связей	100
Гидрирование олефинов	100
Гидросилилирование олефинов	103
Гидроцианирование олефинов	104
Глава 8. Каталитическое карбонилирование	106
Карбонилирование метанола. Процесс Монсанто	106
Гидроформилирование олефинов	108
Гидроформилирование олефинов в присутствии нуклеофила. Реакция Реппе	109
Глава 9. Каталитическое окисление углеводородов	112
Окисление этилена до ацетальдегида. Вакер-процесс	112
Эпоксидирование олефинов	113
Глава 10. Метатезис π -связей	116
Глава 11. Реакции кросс-сочетания	122
Реакция Кумады	124
Реакция Стилле	125
Реакция Сузуки	126
Реакция Хиямы	127
Реакция Сонагаширы	128
Вопросы и задания для самостоятельной работы	131
Рекомендуемая литература	134

Введение

Металлоорганическая химия переходных металлов представляет собой один из важнейших и бурно развивающихся разделов современной химии. Находясь на стыке различных областей химии, она знаменует собой интеграцию химии на современном этапе, так как с одной стороны она тесно связана с неорганической химией, в частности с химией координационных соединений, с другой – примыкает к органической и элементоорганической химии. Не случайно в последнее время активно разрабатываются новые методы синтетической химии, в которых ключевую роль играют металлоорганические соединения переходных металлов, выступая в качестве катализаторов или реагентов в химических реакциях.

Несмотря на привлекательность и востребованность методов и приемов металлоорганической химии переходных металлов, в российской научной и учебной литературе можно отметить определенный «информационный дефицит», связанный с малым количеством учебников и учебно-методических пособий, посвященных этому разделу химической науки.

Цель данного методического пособия – изложение основ химии металлоорганических соединений переходных металлов в соответствии с разделом программы ВАК РФ по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Первая часть пособия посвящена основам металлоорганической химии – электронному строению металлоорганических соединений переходных металлов, типам и классификации лигандов, характерных для металлоорганических соединений, механизмам реакций металлоорганических соединений, а также методам установления их структуры.

Во второй части пособия рассматриваются вопросы практического применения металлоорганических соединений в промышленном и тонком органическом синтезе.

Пособие предназначается студентам и аспирантам, изучающим химию элементоорганических соединений, а также научным работникам, область исследования которых связана с металлоорганическими соединениями переходных металлов.

Глава 1. История металлоорганической химии

1760-1900: Первые металлоорганические соединения

Годами рождения металлоорганической химии вполне можно считать две даты. В 1760 году директор Севрской фарфоровой фабрики Луи Клод Каде де Гассикур, перегоняя ацетат калия с оксидом мышьяка(III), неожиданно получил дымящуюся жидкость с отвратительным запахом, содержащую мышьяк, которую называли *аларсином*, или *жидкостью Каде*. Как выяснили впоследствии, в этой жидкости содержались впервые полученные органические производные мышьяка, в том числе так называемая окись какодила, которая образовалась в результате реакции:



В конце 1830-х годов Р. Бунзен получил из жидкости Каде целый ряд соединений, содержащих общую составную часть — радикал $(\text{CH}_3)_2\text{As-}$, названный им какодил (от греч. *какός* — дурной) за мерзкий запах.



Луи Клод Каде де Гассикур

Получение аларсина или жидкости Каде вполне можно считать первым синтезом элементоорганического соединения. Поскольку в зарубежной номенклатуре химических дисциплин *элементоорганическая химия* не выделяется в отдельный раздел, и к ее объектам по-

мимо прочего относятся и производные, в которых реализуется связь углерод-неметалл, поэтому в ней вполне можно считать окись какадила первым металлоорганическим соединением, а Каде – первым химиком-металлооргаником. Однако в рамках сложившейся в российской науке концепции, в рамках которой металлоорганическая химия рассматривается лишь как подраздел химии элементоорганической, годом рождения металлоорганической химии вполне можно считать год 1827.



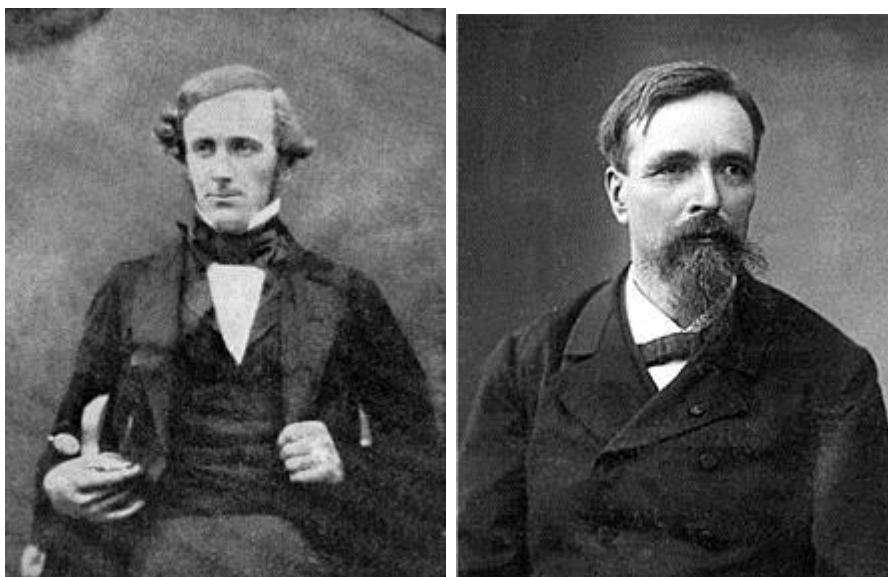
Вильгельм Кристофер Цейзе

В 1827 году Цейзе, профессор химии королевского университета в Копенгагене, при изучении взаимодействия между гидроксидом калия и хлоридом четырехвалентной платины в спиртовом растворе наблюдал образование желтого вещества, в состав которого входили платина, кислород и углерод. Самому Цейзе удалось достаточно точно определить состав полученного им вещества – моногидрата трихлоро(этилен)платината(II) калия $K[PtCl_3(CH_2=CH_2)] \times H_2O$ (первого π -комплекса переходного металла). Длительные исследования этого вещества, не в последнюю очередь вызванные заочной дискуссией Цейзе с Либихом по вопросу его состава и строения, в конечном итоге привели самого Цейзе к мысли о том, что в состав этого вещества должен каким-то образом входить этилен. Правота Цейзе была доказана уже после его смерти: в 1861 году было показано, что при тер-

мическом разложении соли Цейзе выделяется этилен, в 1868 году соль Цейзе была получена уже в результате взаимодействия этилена с солями платины, однако естественно, что строение и тем более природа химической связи в первом металлоорганическом производном переходного металла были установлены только в XX веке.

В середине 1850-х годов предложивший термин «металлоорганическая химия» и считающийся основателем этого раздела химии Эдуард Франкланд синтезировал несколько чувствительных к действию воздуха σ -алкильных комплексов металлов: ZnEt_2 (1849), HgEt_2 (1852), SnEt_4 и BMe_3 (1860). Ртуть- и цинкорганические соединения сразу же стали применяться для синтеза других элементоорганических соединений. Так, в 1863 году Фридель и Крафтс в результате реакции SiCl_4 с ZnR_2 получили серию органилхлорсиланов $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$.

п.



Сэр Эдуард Франкланд (слева) и Поль Шутценбергер (справа)

Чуть позже французский химик Поль Шутценбергер смог синтезировать первые карбонильные производные металлов $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ (1868-1870). Спустя еще двадцать лет были получены первые гомокарбонильные комплексы металлов: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (Монд, 1890) и $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (Монд и Бертло, 1891).



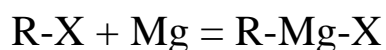
Альфред Вернер

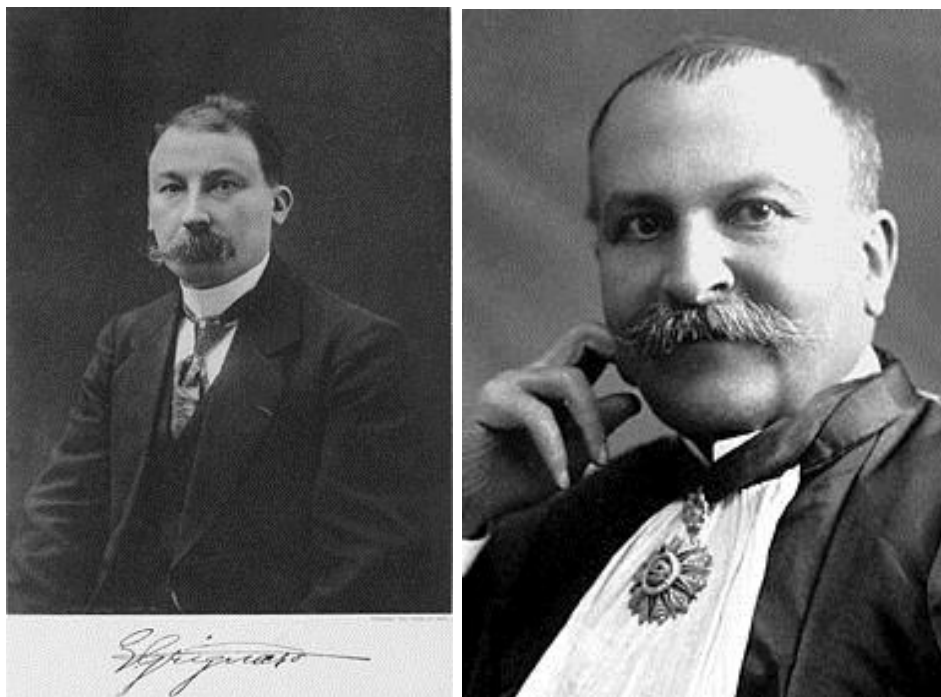
В 1893 году немецкий химик Альфред Вернер начал (и продолжал в течение следующих двух десятилетий) разработку теории химической связи в координационных соединениях, которую, пусть и модифицированном виде, мы используем и в настоящее время. В соответствии с его теорией в комплексе (координационном соединении) ион Co^{3+} окружен шестью лигандами, образуя октаэдрический комплекс $[\text{CoL}_6]^{3+}$. Идеи Вернера противоречили взглядам большинства химиков того времени, которые считали, что лиганды связаны в цепочку, соединенную с металлом лишь одним концом.

1900-1950: Гриньяр, Сабатье, катализ и первые металлоорганические соединения

Самым значимым событием в металлоорганической химии начала XX века можно считать работы французского химика Барбье и его ученика – Виктора Гриньяра.

Главная реакция, которая позволила Гриньяру вписать себя в историю химии – взаимодействие магния с алкилгалогенидами в эфире, приводящее к образованию алкилмагнийгалогенидов (реактивов Гриньяра).



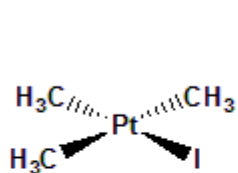


Виктор Гриньяр (слева) и Поль Сабатье (справа).

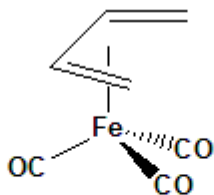
Эта реакция перевернула представления о возможностях органического синтеза, значительно изменив его стратегию, и в 1912 году Виктору Гриньяру была присуждена Нобелевская премия по химии «...за вклад в развитие органического синтеза...». Следует также отметить, что почти сразу после открытия реактив Гриньяра стал использоваться не только в органическом синтезе, но и для получения металлоорганических производных.

Так, в 1919 году с помощью реактива Гриньяра было синтезировано соединение, которое тогда считали производным полифенилхрома $[(Cr(\sigma-Ph)_n]$:

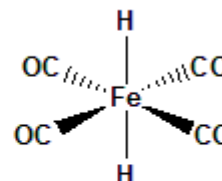
$CrCl_3 + PhMgBr \rightarrow [Cr(\sigma-Ph)_n]$ ($n = 2, 3$ или 4), хотя спустя 36 лет было установлено, что полученное соединение — π -комплекс сэндвичевого типа.



Первый сигма-алкильный комплекс переходного металла
Поуп, 1909



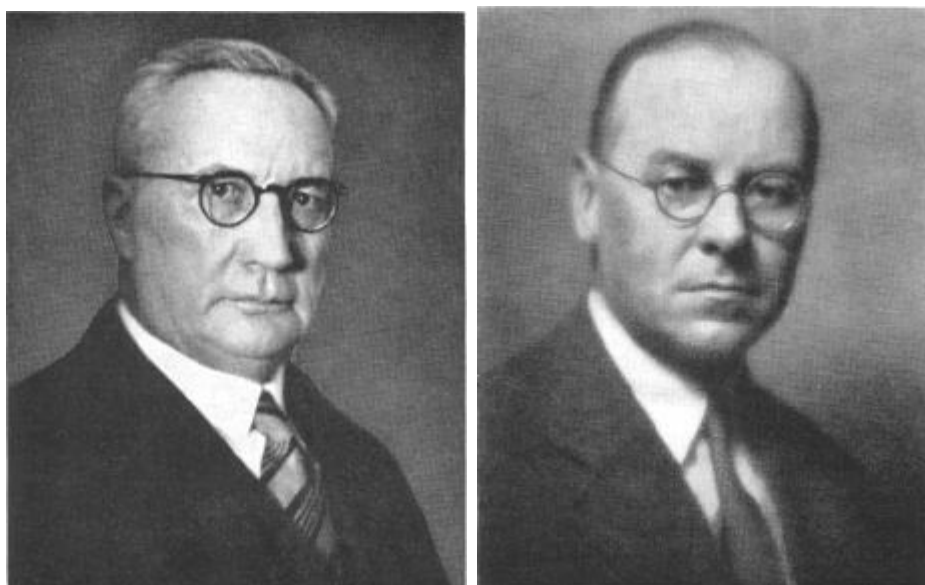
Первый диеновый комплекс переходного металла
Райен, 1930



Первый гидридный комплекс переходного металла
Хайбер, 1931

Первые представители важных классов металлоорганических соединений, полученные в первой половине XX века

Первая половина XX века особенно важна для появления и развития работ, связанных с катализом. Ученик Бертло, Пол Сабатье, был первым, кто разграничил понятия «гомогенный» и «гетерогенный» катализ и разработал методы катализируемого никелем гетерогенного гидрирования олефинов до насыщенных углеводородов. Вторая половина Нобелевской Премии по химии 1912 года отошла Сабатье также «...за вклад в развитие органического синтеза...».



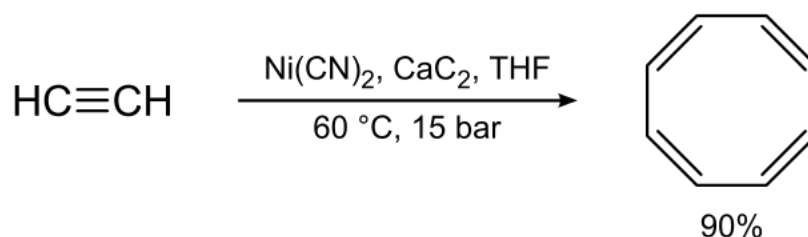
Франц Фишер (слева) и Ганс Тропш (справа)

Помимо французских химиков большой вклад в развитие каталитических процессов, интермедиатами которых, как мы знаем сейчас, являются производные переходных металлов, внесли и химики из Германии. В 1922 году Франц Фишер и Ганс Тропш опубликовали первое сообщение о гетерогенной каталитической реакции между СО и H_2 , приводящей к образованию смесей алканов линейного строения. В 1925 году найденная реакция легла в основу промышленного производства углеводородного топлива (процесс Фишера-Тропша).



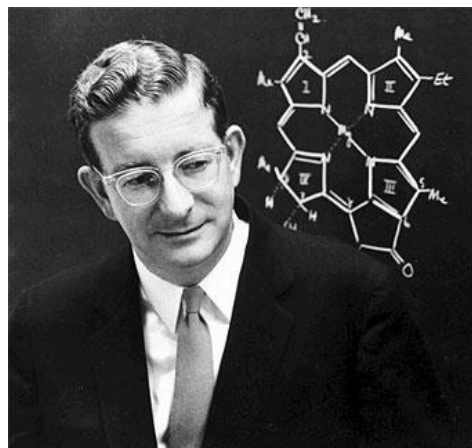
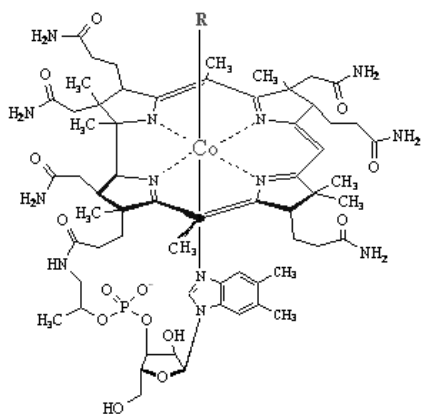
Отто Роелен (слева) и Вальтер Юлиус Реппе (справа)

В 1938 году ученик Фишера и Тропша, Отто Роелен нашел катализируемую комплексом $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ реакцию гидроформилирования олефинов угарным газом и водородом (оксо-синтез); еще один их ученик, Вальтер Реппе, с 1939 по конец 1940-х годов разрабатывал каталитические трансформации, известные в настоящее время как «реакции Реппе».



1950-1960: Открытие ферроцена и «второе рождение» металлоорганической химии

В 1950-х годах начинается новый расцвет неорганической и металлоорганической химии с работ Генри Таубе, который провел классификацию неорганических комплексов по признаку активного или инертного участия в замещении в зависимости от природы лигандов и степени окисления лиганда (1951). Эта работа стала основой для молекулярной инженерии и позволила определить различие между каталитической активностью внешнесферных и внутрисферных координационных соединений (1953).



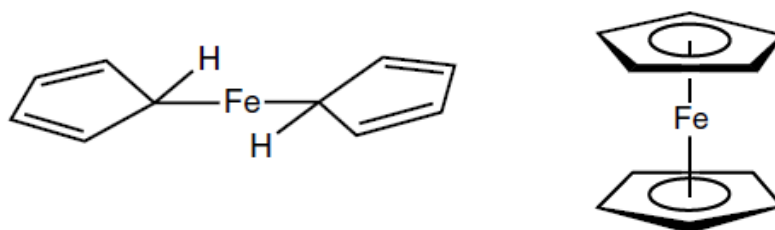
Дороти Кроуфут-Ходжкин, витамин В12 и Роберт Вудворд

Структурная биометаллоорганическая химия начинает свою историю с работ британского химика Дороти Кроуфут-Ходжкин, в период с 1953 по 1961 годы расшифровавшей рентгеновскую структуру витамина В12, за что в 1964 году и была награждена Нобелевской Премией по химии. Работы Кроуфут-Ходжкин помогли легендарному Роберту Вудворду провести полный синтез витамина В12. На это потребовались 10 лет (1961-1972), 70 стадий и усилия 99 соавторов, при этом вопреки распространенному заблуждению Вудворд получил Нобелевскую премию по химии не конкретно за синтез витамина В12, а за «...выдающиеся достижения в области органического синтеза...» и раньше, чем этот эпический синтез был завершен – в 1965 году.

В 1950-е годы соотечественники Кроуфут-Ходжкин получили очень устойчивое соединение оранжевого цвета, которое образовывалось при контакте цикlopентадиена с металлическим железом. Впервые структура этого соединения была предложена в 1951 году Кили, Паусоном и Миллером, тогда в журнале *Nature* исследователи приписали этому соединению структуру σ -комплекса: $[\text{Fe}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, допустив ту же ошибку, что была сделана в 1919 году для продукта реакции трихлорида хрома с фенилмагнийгалогенидами.

К тому времени Сиджвик уже сформулировал и опубликовал в книге «Электронная теория валентности» (1927) своё правило 18-электронных оболочек, применимое к комплексам переходных ме-

таллов, и Джоффри Уилкинсон с Вудвордом, тогда работавшие в Гарварде, рассчитали, что в предложенной Паусоном структуре σ -бис(циклопентадиенил)железа атом металла обладает 10-электронной оболочкой. Это обстоятельство позволило им оспорить выводы о строении ферроцена и посчитать структуру Паусона неправильной.



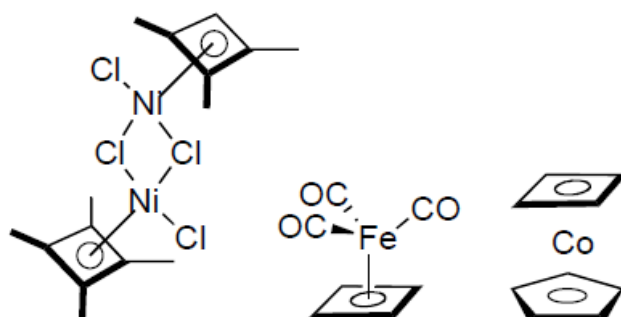
Строение ферроцена, предложенное Кили, Паусоном, Миллером в 1951 году (слева) и Уилкинсоном, Фишером в 1952 (справа)

Спустя пару месяцев после работы Паусона независимо друг от друга Уилкинсон и Эрнст Отто Фишер примерно в одно и то же время опубликовали своё видение структуры ферроцена – первого сендвичевого комплекса, в котором оболочку железа составляло уже 18 электронов – в соответствии с предложенной ими и подтвердившейся впоследствии моделью циклопентадиенил-анионы были связаны с железом π -связями за счет своих 6-электронных ароматических систем, располагаясь параллельно.

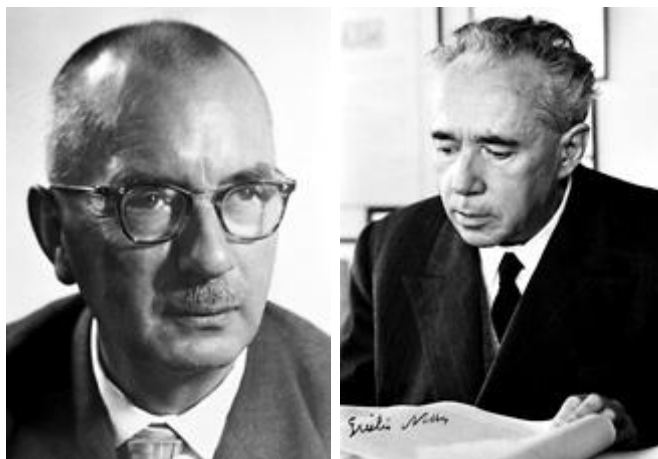
Установление структуры ферроцена и работа над другими сендвичевыми комплексами в 1973 году принесла Фишеру и Уилкинсону Нобелевскую Премию по химии. Изоэлектронный ферроцену сендвичевый комплекс кобальта – кобальтоцен, также был синтезирован и описан в 1952 году, это открыло дорогу синтезу сендвичевых соединений других металлов и химии π -комплексов с лигандами высокой гаптовости. Вскоре были получены ценовые комплексы с карбонильными лигандами, в которых монооксид углерода мог переходить от одного металла к другому (например, полученный Уилкинсоном и Коттоном в 1955 году $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$).



Эрнст Отто Фишер (слева) и Джоффри Уилкинсон (справа)



В 1956 году была предсказана возможность выделения 18-электронного π -комплекса антиароматического циклобутadiена; предсказание осуществилось уже спустя два года, когда были получены циклобутadiеновые π -комплексы разных металлов, находящихся в различном лигандном окружении.



Карл Циглер (слева) и Джулио Натта (справа).

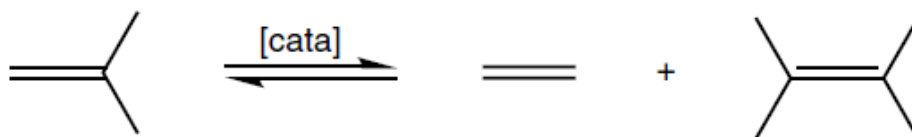
Еще важным открытием того времени было наблюдение Карла Циглера и Джулио Натты о том, что растворимые комплексы титана и алюминия могут катализировать полимеризацию олефинов, приво-

дующую к образованию стереорегулярного (синдиотактического или изотактического) полимера. За это открытие Циглер и Натта в 1963 году были награждены Нобелевской Премией по химии. Циглер также разработал процесс гидроалюминирования олефинов, позволяющий получать алюминийорганические соединения.

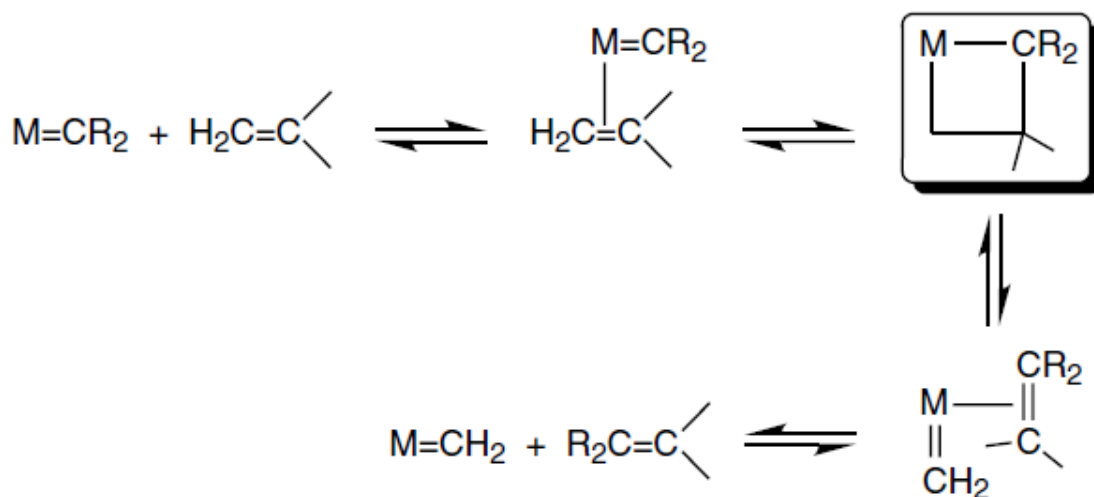
В этот же период Георг Виттиг подобрал условия реакции, которая в настоящий момент носит его имя (1953), а Герберт Браун подобрал условия гидроборирования олефинов (1956; Виттиг и Браун разделили Нобелевскую Премию по химии 1979 года). Конец этого десятилетия знаменателен еще и сообщением о первом примере окислительного присоединения, обнаруженного для переходных металлов.

1961-1981: Открытие кратных связей металл-углерод и золотой век катализа

В 1964 году Эрнст Отто Фишер делает первую публикацию о выделении металл-карбенового комплекса, в том же году Роберт Бэнкс впервые сообщил о катализируемой переходным металлом реакции метатезиса.



Хотя в момент опубликования работ два этих открытия казались независимыми друг от друга, позже оказалось, что они очень сильно связаны друг с другом. Уже в 1971 году Ив Шовен предложил механизм каталитического метатезиса. Он предположил, что реакция протекает через стадию координации олефина с металлоцентром алкилиденного комплекса переходного металла, приводящую к образованию металлоциклобутанового комплекса, способного разлагаться на новый металл-алкилиденный комплекс и новый олефин.

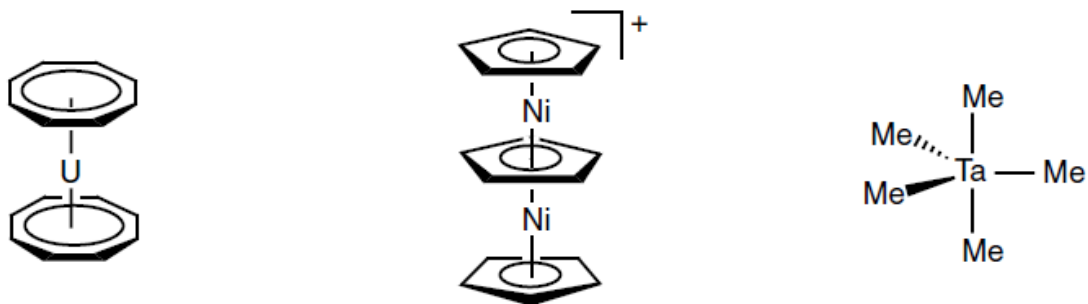


Впоследствии релевантность предложенного механизма была подтверждена как работами самого Шовена, так и других исследователей, и металл-алкилиденные комплексы, открытые в 1974 году Ричардом Шроком, в настоящее время занимают важное место в металлоорганической химии и её каталитических приложениях. В 2005 году Шовену, Шроку и Роберту Граббсу (обнаружившему в 1992 году особенно эффективный класс катализаторов метатезиса – рутенийалкилиденные комплексы – катализаторы Граббса) была присвоена Нобелевская Премия по химии «...за разработку методов метатезиса для синтеза органических веществ...».

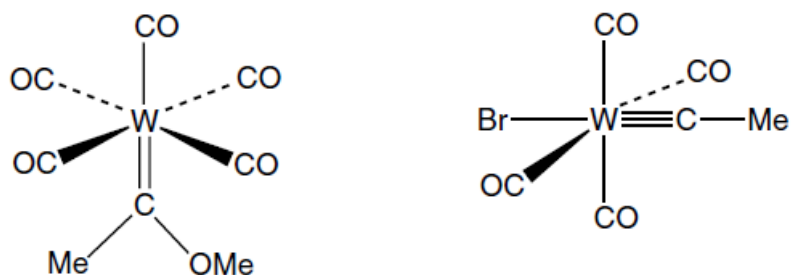


Ив Шовен (слева), Роберт Граббс (в центре) и Ричард Шрок (справа)

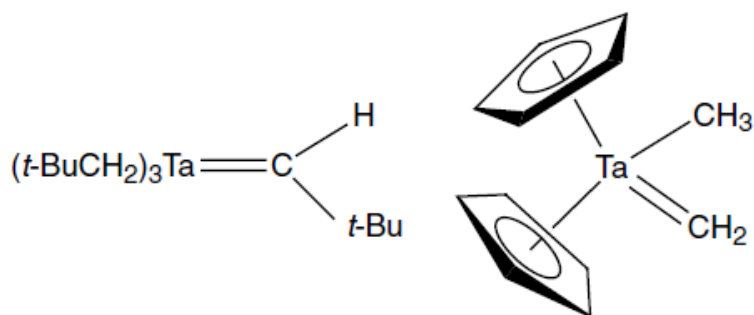
В 1965 году Уилкинсон со своим бывшим аспирантом обнаружил первый гомогенный катализатор гидрирования олефинов – катализатор Уилкинсона, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.



В 1968 году был синтезирован первый сендвичевый комплекс f-элемента – ураноцен, в 1970 году Уилкинсон обнаружил, что алкильные комплексы металлов, оболочка которых содержит менее 18 электронов, могут быть устойчивыми, если они не содержат атомов водорода в β -положении (в этом случае не реализуется возможность β -гидридного элиминирования), в 1971 году был синтезирован первый трехпалубный сендвичевый комплекс.



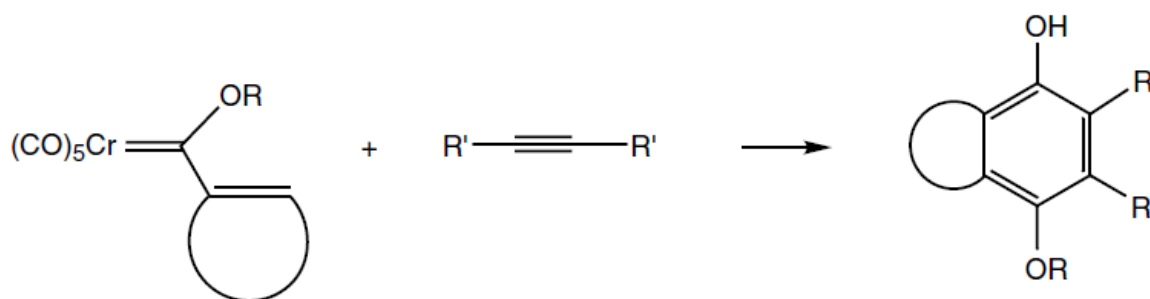
Фишер продолжил свою работу, связанную с синтезом комплексов переходных металлов с кратными связями металл-углерод, сообщив в 1971 году о первом получении металл-карбинового комплекса. В этом же году компания Монсанто разработала катализируемое родием карбонилирование метанола в уксусную кислоту.



В 1974 году Шрок сообщил о получении и определении строения неопентилиденового металлоорганического соединения $[\text{Me}_3\text{C}-$

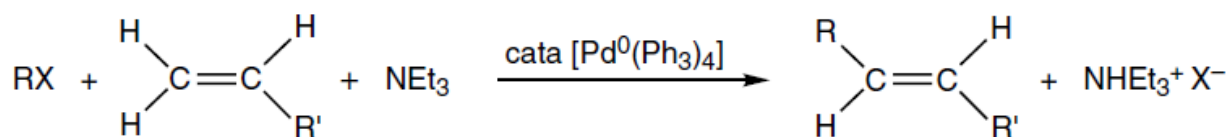
$\text{CH}=\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$], первого металл-карбенового комплекса, который не стабилизирован гетероатомом в составе карбена, этот комплекс сыграл свою роль в открытии реакции β -элиминирования. В 1975 году он же синтезировал соединение $[\text{H}_2\text{C}=\text{TaCr}_2\text{Me}]$ – первый метиленовый комплекс – аналог реагента Виттига, содержащий переходный металл.

Первое применение металл-карбеновых комплексов в органическом синтезе датируется также 1975 годом – тогда эти комплексы использовались в качестве стехиометрических реагентов в реакции Дотца:

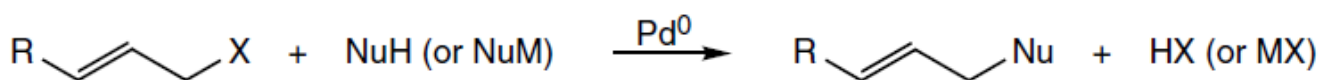


Другой пример применения металлоорганических соединений в качестве стехиометрических реагентов в органическом синтезе – разработанная примерно в те же годы реакция Паусона-Ханда.

В конце 1970-х годов также были разработаны две важные для органического синтеза именные каталитические реакции – реакция Мизороки-Хека:



и реакция Цуджи-Троста:

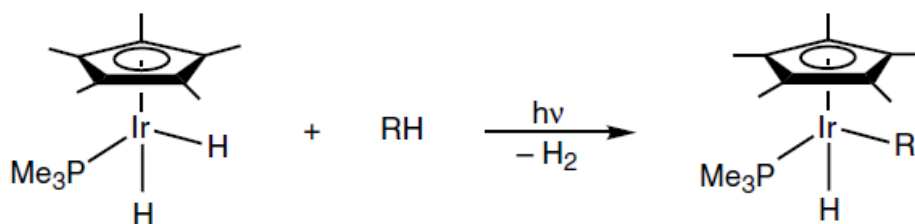


Важной для предсказания реакционной способности металлоорганических соединений теоретической концепцией, создание которой пришлось на 1970-е годы, оказалась разработанная Роальдом Хоффманом модель изолобальной аналогии.

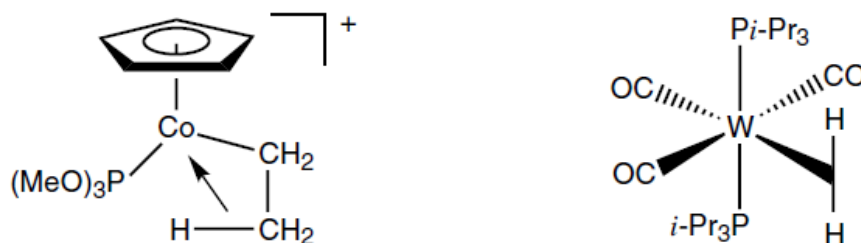
1970-1985: Активация C–H связей углеводородов, метатезис σ -связей и молекулярный водород как лиганд

Примеры внутримолекулярной активации C–H связей алкильных групп металлокомплексных соединений, такие как наблюдавшееся Уилкинсоном β -гидридное элиминирование и α -элиминирование в комплексах Шрока, были обнаружены в 1970-е годы.

Пионерская работа Александра Шилова о дейтерировании метана в присутствии солей платины была опубликована еще в 1969 году, в 1970-е годы Шилов с соавторами сообщал о катализируемой комплексами платины функционализации метана до CH_3Cl и CH_3OH , хотя до сих пор неясно, протекает ли этот процесс через стадию окислительного присоединения связи C–H или как метатезис σ -связей.



В 1982 году три исследовательские группы (Бергмана, Грэма и Джонса) независимо друг от друга сообщили о межмолекулярном окислительном присоединении C–H связей алканов к комплексам иридия или родия. Эта реакция приводит к образованию алкилгидридных комплексов металла.



В 1983 году Морис Брукхардт и Малькольм Грин опубликовали работу, в которой излагали концепцию агостического взаимодействия связей C–H с металлоцентром комплекса, в рамках которого металл (в особенности обладающий координационной вакансией) выступает в

качестве кислоты Льюиса. Агостическое взаимодействие можно рассмотреть как кислотно-основное взаимодействие (по Льюису), где основанием является валентная пара связи C–H.

В 1984 году Грегори Кубас сделал еще одно открытие, связанное с гидридными комплексами – он обнаружил, что молекулярный водород может выступать в качестве лиганда металлокомплекса. Комплексы, содержащие в координационной сфере молекулярный водород H_2 , могут быть стабилизированы, их можно выделять и изучать, если переходный металл достаточно электронодефицитен – в противном случае может происходить окислительное внедрение металла по связи H–H и образование дигидридного комплекса металла.

Глава 2. Электронное строение металлоорганических соединений переходных металлов

Металлоорганическая химия – раздел химии элементоорганических соединений, содержащих в своем составе связи металл–углерод (М–С) и металл–водород (М–Н), которые, как правило, носят ковалентный характер. Типичные лиганды, представленные в металлоорганических соединениях, это карбонилы, алкены, арены, алкилы и некоторые другие. При обсуждении структуры и свойств металлоорганических соединений весьма полезно использование понятий и методов классической координационной химии.

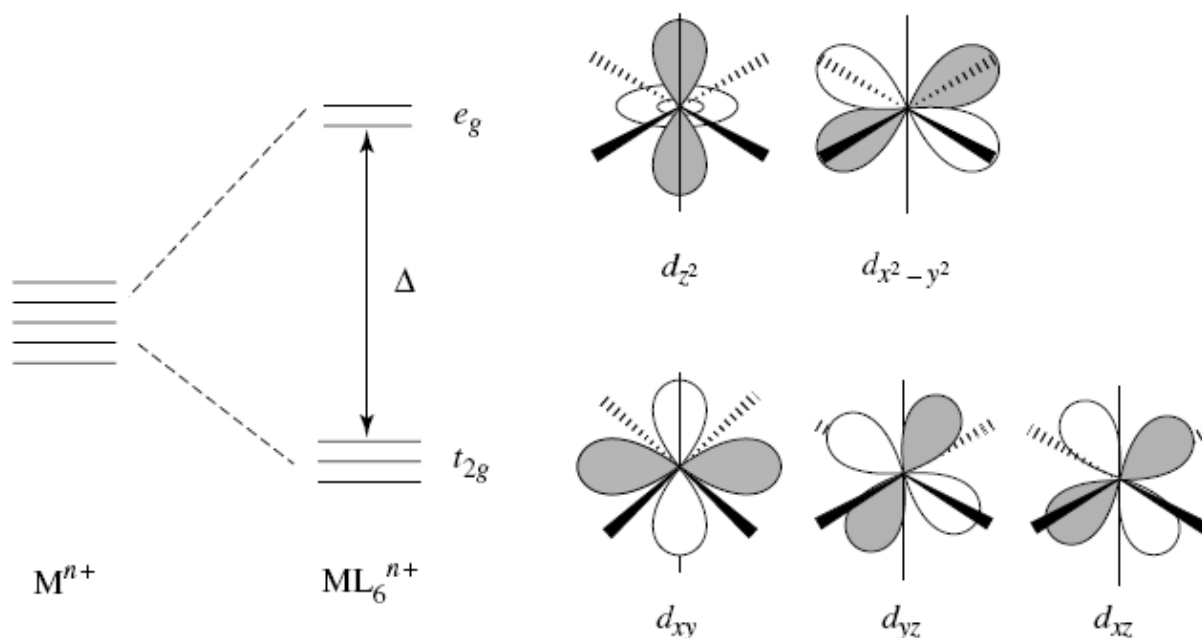
Связь между металлом-комплексобразователем и лигандом в координационных соединениях осуществляется за счет неподеленной электронной пары лиганда, выступающего в качестве основания Льюиса. Ион-комплексобразователь играет роль поливалентной Льюисовской кислоты. Лиганды стремятся расположиться таким образом, чтобы минимизировать энергию взаимного отталкивания электронных облаков.

Впрочем, к такому пониманию связи в комплексах ученые пришли не сразу. Первоначально считалось, что атом не может быть связан более чем с тремя частицами. Большой вклад в современные представления о структуре и геометрии координационных соединений принадлежит Альфреду Вернеру, который является основоположником теории кристаллического поля.

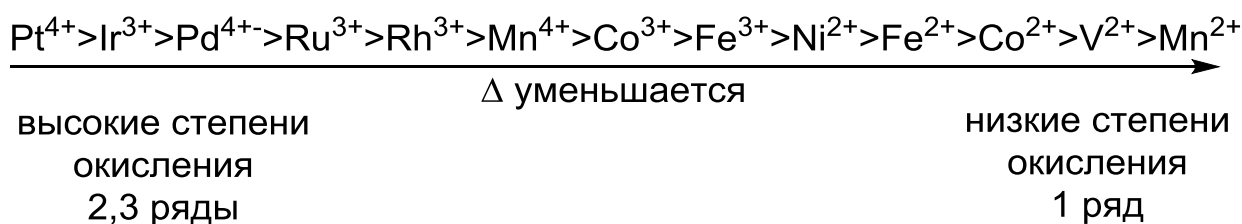
Теория кристаллического поля

Суть теории кристаллического поля состоит в следующем. У переходного металла до образования комплекса энергия всех пяти d-орбиталей одинакова, и для простоты будем считать каждый лиганд небольшой отрицательно заряженной сферой. Шесть лигандов приближаются к металлу так, чтобы их взаимодействие между собой было минимальным, этого можно достигнуть, если они будут подходить

к металлу по трем координатным осям. Образуется октаэдрический комплекс, в котором заряды лигандов дестабилизируют d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ - орбитали, ориентированные по координатным осям. Три другие d -орбитали (d_{xy} , d_{yz} и d_{zx}), расположенные между координатными осями, понижают свою энергию:



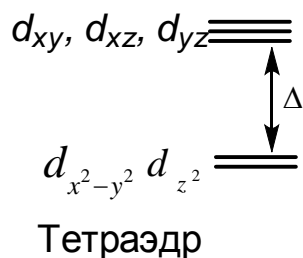
Дестабилизированные орбитали обычно обозначают e_g или d_σ , поскольку они способны образовывать σ -связи с лигандом. Три более стабильные орбитали обозначают t_{2g} или d_π – они участвуют в образовании π -связи. Разницу в энергии между d_σ и d_π часто называют энергией кристаллического поля и обозначают Δ или $10 Dq$. Величина Δ зависит от природы металла и лиганда: у металлов первого переходного ряда и металлов в низких степенях окисления значение Δ , как правило, невелико, в то время как для металлов второго и третьего переходного рядов и у металлов в высоких степенях окисления значение Δ существенно увеличивается:



Металлы третьего ряда образуют прочные связи M-L и более термически стабильные комплексы. Поэтому, если цель работы – получение стабильных комплексов, используют металлы третьего ряда, а для получения катализаторов (они, как правило, должны быть более реакционноспособными) используют металлы первого, а иногда и второго ряда.

Октаэдр – хотя и наиболее распространенная, но не единственная возможная геометрия комплексов. Следующими по распространенности являются тетраэдр и квадратная пирамида.

Тетраэдрическая геометрия комплексов наиболее характерна для ионов с десятью d -электронами [Zn(II), Pt(0), Cu(II)]. В тетраэдрических комплексах наблюдается зеркальная по сравнению с октаэдрическими комплексами картина расщепления энергий орбиталей:



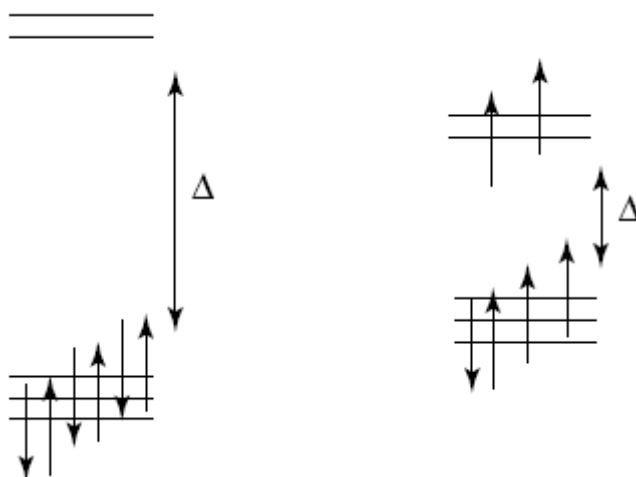
При тетраэдрическом окружении металлоцентра дестабилизируются d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} орбитали, а d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали стабилизируются. Это объясняется тем, что при образовании тетраэдрического комплекса лиганды подходят между координатными осями. Для одних и тех же лигандов величина параметра Δ тетраэдрических комплексов составляет 2/3 от значения Δ октаэдрических комплексов, поскольку на орбитали воздействуют четыре, а не шесть лигандов.

Плоскоквадратная геометрия наиболее характерна для ионов с восемью [Au(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Ir(I)] и девятью [Cu(II)] d -электронами. Четыре лиганда располагаются по осям x и y на расстоянии $\pm x$ и $\pm y$ от иона-комплексобразователя. Наиболее дестабилизированной является $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, чуть более стабильна d_{xy} ; энергия d_{z^2} -орбитали почти не меняется, d_{yz} и d_{zx} орбитали стабилизируются:



Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы

Рассмотрим, как могут располагаться электроны в комплексах, описанных выше. В качестве модели возьмем атом с шестью электронами в октаэдрическом комплексе. Эти электроны согласно правилу Гунда будут находиться в одной из двух представленных на рисунке конфигурациях:



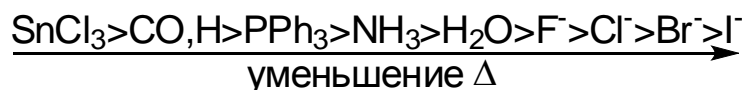
С точки зрения формального подхода более выгоден второй вариант – в спаренном состоянии находятся только два электрона, а четыре остаются неспаренными (за счет спаривания повышается общая энергия системы). Однако на практике такое распределение электронов реализуется при небольших значениях параметра Δ .

Для больших значений Δ более выгодным становится расположение всех шести электронов на трех нижних орбиталях. Эти конфигурации отличаются суммарным спином системы: для первого случая суммарный спин равен нулю (диамагнитный комплекс), суммарный спин второй системы равен двум (парамагнитный комплекс). Исследования показали, что могут реализоваться оба случая. В отличие от

металлических железа и никеля, в образцах парамагнитных комплексов нет постоянного магнитного момента, моменты всех отдельных комплексов направлены хаотично и взаимно компенсируют друг друга. При определении спинового состояния металлоорганической молекулы необходимо учитывать следующие обстоятельства:

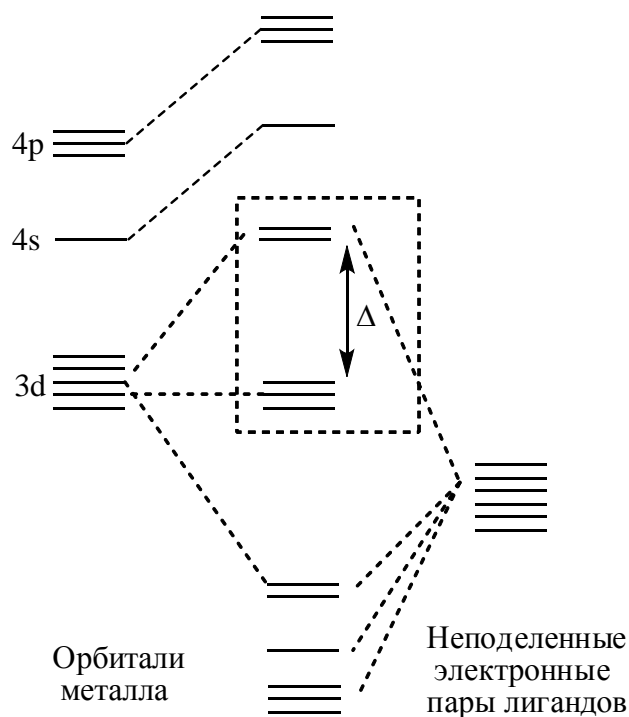
- В основной массе комплексы диамагнитны, но если ион-комплексобразователь обладает нечетным количеством электронов, то комплекс будет парамагнитен;
- Как правило, значение параметра Δ мало для металлов первого переходного ряда и велико для металлов второго и третьего переходных рядов;
- Для некоторых комплексов низко- и высокоспиновые изомерные комплексы обладают почти одинаковой энергией и могут взаимно переходить друг в друга при изменении температуры.

Достаточно часто величина параметра Δ , то есть разница в энергии между d_σ и d_π -орбиталями, определяет окраску комплекса. Экспериментально установленная степень влияния лигандов на величину Δ носит название «спектрохимический ряд лигандов»:



Теория поля лигандов

Теория кристаллического поля дает хорошую качественную картину, но для более точного предсказания свойств необходимо прибегать к менее наглядной теории поля лигандов. Для этого составляется обычная молекулярная орбиталь исследуемого комплекса:



Считается, что в образовании молекулярной орбитали комплекса участвуют одна s -, три p -, и пять d -орбиталей валентной оболочки металла и шесть орбиталей σ -донорных лигандов. Когда комплекс принимает октаэдрическую геометрию, шесть подходящих по симметрии орбиталей лиганда (одна s , три p и две d) комбинируются с орбиталями лигандов и образуют шесть связывающих и шесть разрыхляющих орбиталей. Три оставшихся d -орбитали металла не перекрываются с орбиталями лиганда и являются несвязывающими (d_π).

Три несвязывающие и две нижние по энергии разрыхляющие орбитали образуют картину, очень похожую на ту, что получается при анализе с помощью теории кристаллического поля. Можно отметить, что химический смысл параметра Δ – это сила связывания металла с лигандом при отсутствии электронов на разрыхляющих орбиталях. В рамках теории поля лигандов лигандами высокого поля считаются те, которые образуют сильные σ -связи.

Электроны НЭП лигандов после образования комплекса превращаются в электроны связывающей электронной пары, они всегда оказываются самыми низкими по энергии молекулярными орбиталями, поэтому они всегда заполнены. В основном электронная плоскость

локализована на лигандах, но часть волновой функции локализована в пространстве между лигандом и металлом.

Более высокие по энергии атомные орбитали металла располагаются выше, и на молекулярно-орбитальной диаграмме они, как правило, занимают больший объем. Расположенные на этих орбиталях электроны более доступны для участия в образовании химической связи. Энергия ионизации этих орбиталей меньше, чем у связывающих орбиталей, соответственно, отдача электронов с этих орбиталей происходит гораздо проще, чем потеря электронов со связывающих орбиталей.

π -Дативное взаимодействие

Некоторые лиганды, такие как аммиак, являются хорошими σ -донорами, но плохими π -акцепторами, СО же напротив – хороший π -акцептор. Лиганды, подобные монооксиду углерода, как уже отмечалось выше, почти всегда являются лигандами сильного поля и прочно связываются с металлом. У них есть вакантные орбитали, соответствующие по симметрии заполненным d_{π} -орбиталям металла.

Казалось бы, парадоксально, что разрыхляющая орбиталь способна к образованию связи, но разрыхляющей она является лишь для молекулы СО, а для металла и атома углерода карбонильной группы эта орбиталь является связывающей. Получается, что d_{π} -электроны, которые должны быть локализованы на металле, проводят часть времени возле лиганда. Иначе говоря, металл донирует часть электронной плотности. Это явление получило название **π -дативное взаимодействие**. Для реализации π -дативного взаимодействия необходимо выполнение двух условий. Во-первых, желательно, чтобы в лиганде были кратные связи. Во-вторых, у металла на d -подуровне должно быть два и более электронов.

Анализ эффекта π -дативного взаимодействия позволяет сделать следующие выводы:

1. Поле лигандов, способных к π -дативному взаимодействию, увеличивает значение параметра Δ ;
2. Часть электронной плотности перетекает с металла на лиганд. Это позволяет металлам в нулевой или в других низких степенях окисления образовывать комплексы, так как вследствие локализации на них большой электронной плотности они не могут принимать электроны от чистых σ -доноров.

Поясним рассуждения следующими примерами:

Комплекс $W(NH_3)_6$ нестабилен, так как NH_3 – исключительно σ -донор. Комплекс $W(PMe_3)_6$ достаточно устойчив, но чувствителен к действию воздуха. Известно, что PMe_3 – более слабый σ -донор по сравнению с аммиаком, кроме того, этот лиганд является слабым π -акцептором. Комплекс $W(CO)_6$ очень устойчив, у него относительно малая реакционная способность, его можно хранить на воздухе. Для карбонильных лигандов величина обратного донирования от металла к лиганду сопоставима с донированием от карбонила к металлу по σ -связи.

Правило 18 электронов (Правило Сиджвика)

Если на валентном уровне металла после образования комплекса находится 18 электронов, то такое металлоорганическое соединение будет стабильным. Смысл правила с позиции теории валентных связей может быть интерпретирован следующим образом: у металла, как уже говорилось выше, на валентной оболочке одна s -, три p -, и пять d -орбиталей. Необходимо заполнить все орбитали, часть электронов у металла уже есть, остальные будут получены от лигандов. Только определенные соотношения атомов металла и количества лигандов способны образовать комплекс, в котором на металле будет 18 электронов.

Смысл правила с позиции теории молекулярных орбиталей может быть интерпретирован следующим образом: 18 электронов заполняют все связывающие и несвязывающие орбитали, вакантными

останутся лишь разрыхляющие орбитали. Большинство комплексов следуют этому правилу, в частности стехиометрия карбонильных комплексов металлов первого переходного ряда выглядит так:

Комплекс	Особенности строения
$V(CO)_6$	17-электронный комплекс, также стабилен 18-электронный анион $V(CO)_6^-$
$Cr(CO)_6$	Октаэдр
$(CO)_5Mn-Mn(CO)_5$	Связь металл-металл дополнительно предоставляет каждому металлу по 1 электрону. Все карбонильные группы находятся в терминальном положении
$Fe(CO)_5$	Тригональная бипирамида
$(CO)_3Co(\mu-CO)_2Co(CO)_3$	Мостиковый карбонил ($\mu-CO$) дает по 1 электрону каждому металлу, в молекуле также реализуется связь металл-металл
$Ni(CO)_4$	Тетраэдр

Пояснения к таблице: Хорошо известно, что в периоде элементы постепенно достраивают валентный уровень, соответственно при движении по периоду слева направо для достижения 18-электронной структуры им требуется все меньше электронов от лигандов, поэтому число лигандов, связанных с одним атомом металла, постепенно уменьшается. Металлы с нечетным количеством электронов могут достичь 18-электронной структуры либо за счет ковалентного связывания металл-металл, либо за счет одноэлектронного лиганда, способного выступать и в качестве мостика.

Существует два подхода к подсчету количества электронов в металлоорганических комплексах: ионная и ковалентная модели. Обе модели дают одинаковые результаты, разница в том, как считать электроны.

Оба подхода имеют право на существование. Ковалентная модель более применима к комплексам переходных металлов с небольшим значением валентности, особенно если в этих комплексах есть непре-

дельные лиганды. Ионная модель более применима к комплексам с высоким значением валентности металлов, если в состав комплекса входят лиганды, связанные с металлом через атом с высокой электроотрицательностью – O, N, Cl.

Лиганд	Тип	Ковалент.	Ионная
Me, Cl, Ph, η^1 -аллил, NO (в угловой форме)	X	1e	2e
Доноры НЭП: CO, NH ₃	L	2e	2e
Доноры π -связи: C ₂ H ₄	L	2e	2e
Доноры σ -связи: H ₂	L	2e	2e
M–Cl (мостиковый)	L	2e	2e
η^1 -аллил, κ^2 -ацетат	LX	3e	4e
NO (линейный) ^a		3e	2e ^a
η^4 -Бутадиен	L ₂	4e	4e
=O (оксо)	X ₂	4e	2e
η^5 -Cr	L ₂ X	5e	6e
η^6 -Бензол	L ₃	6e	6e

Здесь: ^aЛинейный NO в ионной модели представляется как NO⁺. L – как правило, нейтральный лиганд, донор электронной пары; X – лиганд типа H, Cl, CH₃, в ковалентной модели X – одноэлектронный лиганд, в ионной – заряженный двухэлектронный лиганд. Лиганды, донирующие более двух электронов, можно представить как комбинацию нескольких L и X. η^n (буква гапта) показывает, что лиганд связывается с металлом не одним, а n количеством атомов. κ^n (буква каппа) используется вместо η , если лиганд связывается с металлом через гетероатомы. μ (буква мю) обозначает, что лиганд выступает в качестве мостика. Примеры мостиковых лигандов: CO – донирует по одному электрону каждому металлу, Cl, -SR, -OR, -PR₂ – донируют по паре электронов каждому металлу, -CH₂-, -O-O- – одно-

электронные доноры по ковалентной модели, двухэлектронные доноры по ионной модели.

Исключения из правила 18 электронов

Правило Сиджвика хорошо выполняется для карбонильных и гидридных комплексов, так как CO и H – небольшие по размеру лиганды высокого поля:

1. Вокруг металла легко размещается большое количество лигандов;
2. d_{σ}^* -Орбитали лежат высоко – заполнение их электронами очень сильно дестабилизирует комплекс;
3. d_{π} -Орбитали лежат низко, поэтому должны быть заполнены.

Несколько хуже правило 18 электронов выполняется для металлов с большими координационными числами, связанных с лигандами слабого поля. Рассмотрим это явление на аквакомплексах. Ионы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni образуют аквакомплексы типа $[M(H_2O)_6]^{2+}$. В каждом случае металл окружен шестью лигандами, в то время как для ванадия структура комплекса должна быть $[V(H_2O)_7]^{2+}$, а для никеля – $[Ni(H_2O)_5]$. Почему так происходит?

Атом кислорода в молекуле воды имеет две неподеленные электронные пары: одна из них идет на образование σ -связи, а вторая пара остается у лиганда, который может выступать как π -донор, и, как следствие, понижать значение параметра Δ . При низких значениях Δ правило 18 электронов может нарушаться, так как, во-первых, понижается энергия d_{σ}^* -орбиталей – они могут заполняться, а во-вторых, увеличивается энергия d_{π} -орбиталей, поэтому электроны с них могут быть удалены без существенного понижения стабильности комплекса. Еще одной причиной исключений из этого правила может быть слишком высокое положение одной из девяти орбиталей по сравнению с восемью остальными; эта орбиталь, как правило, будет не заполнена. Такое явление проявляется в комплексах металлов 8-11 групп:

Группы			
8	9	10	11
Fe(0) ^a	Co(I) ^b	Ni(II)	Cu ^c (III)
Ru(0) ^a	Rh(I) ^b	Pd(II)	—
Os(0) ^a	Ir(I) ^b	Pt(II)	Au(III)

^aМеталлы предпочитают 18-электронную конфигурацию.

^bПреобладают комплексы с 16-электронной конфигурацией, но есть много 18-электронных комплексов.

^cРедкая степень окисления.

Как правило, для таких комплексов реализуется плоскоквадратная геометрия, но могут быть большие отклонения. В маленьких кластерах (пример Os₃(CO)₁₂) правило обычно выполняется, но в больших кластерах для каждого атома может наблюдаться своя картина электронной заселенности. Правило 18 электронов не выполняется для элементов главных подгрупп: ZnMe₂ – 14e, MeHg(bipy)⁺ – 16e, [I(py)₂] – 20e и т.д.

У лантаноидов и актиноидов есть семь *f*-орбиталей, которые заполняются прежде *d*-орбиталей, им мало восемнадцати электронов – до оболочки инертного газа нужно тридцать два, но столько лигандов просто невозможно разместить вокруг одного атома, стехиометрия комплексов этих элементов определяется стерическими факторами.

Правило часто не соблюдается в парамагнитных комплексах – на металле локализовано нечетное число электронов, но эти комплексы легко окисляются или восстанавливаются до 18-электронных частиц: 19-электронный комплекс CrFe(арен) – сильный восстановитель, отдающий один электрон.

Часто к формально малоэлектронным комплексам следовало бы отнести производные металлов с незаполненным *d*-подуровнем (Ti, Zr, V), но если металл в этих комплексах связан с лигандом, имеющим π-электроны, помимо σ-донирования лиганд будет донировать и их, дополняя валентную оболочку металла.

Степень окисления

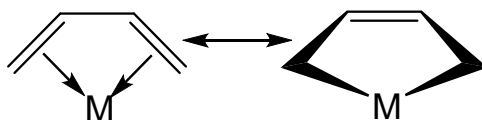
Степень окисления металла в комплексе – это заряд на металле, вычисляемый по ионной модели. Для нейтральных комплексов заряд определяется простым подсчетом заряженных лигандов, для комплексного иона необходимо учитывать и заряд всего комплекса. После определения степени окисления металла можно легко подсчитать количество электронов на его d -подуровне: для этого надо вычесть из номера группы металла его степень окисления. Надо помнить, что Co, Rh, Ir относят к 9 группе, а Ni, Pd, Pt к 10 группе.

В типичных металлоорганических соединениях металлы находятся в низких и промежуточных степенях окисления. Комплексы с металлами в высоких степенях окисления, как правило, образуют только металлы третьего переходного ряда, так как дополнительное экранирование ядра f -электронами уменьшает связь внешних электронов с ядром, тем самым увеличивая возможность их использования для образования связей с лигандами.

Полезно соотносить степень окисления и число электронов на d -подуровне, но необходимо помнить, что это формальная классификация, которая не дает представления о реальном заряде на металле, ведь в металлоорганической химии нет ионов!

Пример: ферроцен относят к комплексам $Fe(II)$, но в нем нет иона Fe^{2+} . Поэтому в металлоорганической химии часто говорят о **формальной степени окисления**.

Сложнее приходится, когда невозможно определить даже формальную степень окисления. Так часто бывает, если лиганд может быть описан несколькими резонансными формами:



По ковалентной модели бутадиен представляет собой четырехэлектронный L_2 лиганд – степень окисления металла равна нулю, по ионной модели бутадиен является шестиэлектронным LX_2 лигандом – степень окисления металла равна +2. Реальная структура ком-

плекса является суперпозицией двух граничных структур. Во избежание неясностей такие лиганды считают нейтральными, если это их стабильная форма в свободном состоянии.

Трудности с определением степени окисления металла могут возникать, если в состав комплекса входит легко восстанавливаемый лиганд.

Пример: существует зеленый парамагнитный комплекс $RuBr(CO)(PPh_3)_2L$, L – органический diazопиридиновый лиганд. Первоначально считалось, что это 19-электронный комплекс рутения(I), но данные ЭПР показали, что электрон локализован на лиганде L (который в комплексе существует в виде анион-радикала), то есть рутений находится в степени окисления +2.

Важно помнить, что степень окисления металла обычно не может превышать номер группы (единственным исключением является охарактеризованный в 2014 году ион IrO_4^+ , в котором степень окисления иридия составляет +9).

Принцип электронейтральности

В 1948 году Полингом был сформулирован очень удобный для использования **принцип электронейтральности** – «атомы в молекулах располагаются таким образом, чтобы суммарный заряд ансамбля не превышал определенного лимита. Этот лимит: от -1 до +1 заряда электрона». Это означает, что заряд любого элемента в молекуле также будет находиться в этих пределах, причем знак и точное значение зависит от электроотрицательности элемента. У элементов с большей электроотрицательностью будет отрицательный заряд, элементы с низкой электроотрицательностью несут положительный заряд, причем чем ближе элемент к краю шкалы, тем больше абсолютное значение заряда.

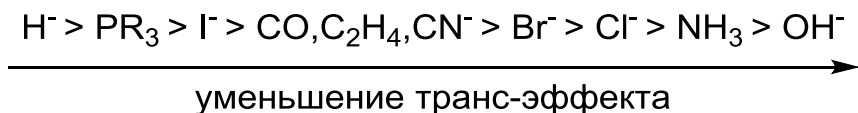
Элементы образуют химические связи таким образом, чтобы суммарный заряд был как можно ближе к нулю, то есть типичные неметаллы связываются с типичными металлами (пример: $NaCl$,

TiO₂), или между собой связываются элементы с промежуточной электроотрицательностью (HgS).

Транс-влияние

В 1920-х годах Черняевым было обнаружено, что определенные лиганды облегчают замену лиганда в *транс*-положении. Про те лиганды, что в большей степени лабилизируют связь *транс*-лиганда с металлом, говорят, что они обладают большим транс-влиянием. Химическая суть транс-влияния – ослабление связи M–_{транс}L, изменение свойств переходного состояния, и, как следствие, **резко выраженное** различие в скоростях замещения различных лигандов.

Ярче всего этот эффект проявляется при замещении лиганда в комплексах платины(II). Наибольшим транс-эффектом обладают лиганды, образующие очень прочные σ-связи (L = H⁻, Me⁻, SnCl₂⁻) или очень прочные π-связи (L = CO, C₂H₄ и тиомочевина). Для комплексов платины(II) лиганды по мере уменьшения транс-эффекта образуют следующий ряд:

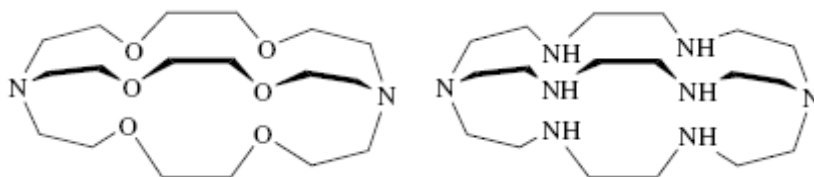


Этот ряд сходен с спектрохимическим рядом, но не совпадает с ним. Главное отличие состоит в том, что в этом ряду порядок лигандов может меняться при переходе к другим металлам и при изменении степени окисления металла. Принцип транс-влияния находит применение при синтезе комплексов с нужным расположением лигандов.

Глава 3. Типы лигандов

Одной из общепринятых классификаций лигандов является разделение их по дентатности связывания. Можно выделить следующие классы:

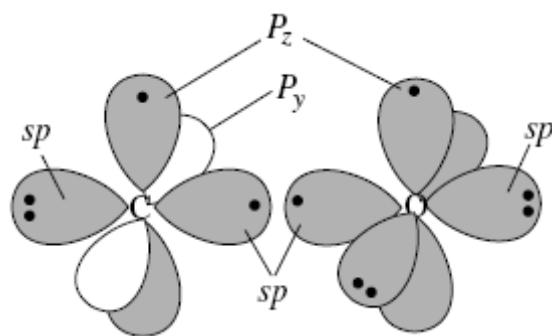
1. Монодентатные – способны за счет неподеленной электронной пары, либо за счет неспаренного электрона связываться с одним центральным атомом (амины, алкильные радикалы, простые фосфины с одним атомом фосфора, алкены).
2. Как правило небольшие монодентатные лиганды, способные в ряде случаев выступать в роли мостиков, либо лиганды, в состав которых входит атом с несколькими неподеленными электронными парами, либо лиганды, в которых есть два донорных атома, связанных друг с другом σ -связью (галогениды, карбонил, псевдогалогениды).
3. Полидентатные, способные связываться с одним центром – такие лиганды характеризуются наличием нескольких донорных атомов в молекуле (этилендиамин и др.), либо нескольких кратных связей или ароматической системы (полиены, бензол и др.) Особенность таких лигандов в том, что они достаточно легко вытесняют монодентатные лиганды из комплексов.



Поподробнее остановимся на свойствах некоторых наиболее часто встречающихся лигандов.

Карбонильные лиганды

Электронная структура свободного монооксида углерода может быть представлена следующим образом:



Атомы кислорода и углерода находятся в состоянии sp -гибридизации. Наполовину заполненные sp - и p_z -орбитали каждого атома образуют σ и π -связь соответственно, два оставшихся электрона углерода расположены на второй гибридной орбитали, а p_y -орбиталь остается вакантной. На эту орбиталь донируется электронная плотность с заполненной p_y -орбитали кислорода – образуется третья связь. Несмотря на то, что одна связь образована по донорно-акцепторному механизму, общий дипольный момент молекулы близок к нулю, поскольку перенос электронной плотности с p_y -орбитали кислорода компенсируется поляризацией двух других связей между кислородом и углеродом.

Карбонильные лиганды связываются с металлом через углерод, так как именно на нем локализована ВЗМО лиганда (НЭП углерода). Именно при перекрывании ВЗМО лиганда с НСМО металла (у металла ею, как правило, является одна из d_{σ} -орбиталей) образуется связь металл-лиганд. Поскольку у карбонильных лигандов есть низколежащая π^* -орбиталь (НСМО лиганда), а у металла есть заполненная d_{π} -орбиталь с достаточно невысокой энергией (ВЗМО металла), возможен ещё один вариант связывания: π^*-d_{π} (π -дативное взаимодействие).

Рассмотрим суммарное влияние этих двух взаимодействий на заряды атомов лиганда. Прямой перенос электронов уменьшает электронную плотность на углероде, π -дативное взаимодействие повышает электронную плотность и на углероде и на кислороде, как следствие, после координации лиганда на углероде увеличивается частичный положительный заряд, а на кислороде – частичный отрицатель-

ный заряд. В результате углерод становится более чувствительным к нуклеофильной атаке, а кислород – к электрофильной.

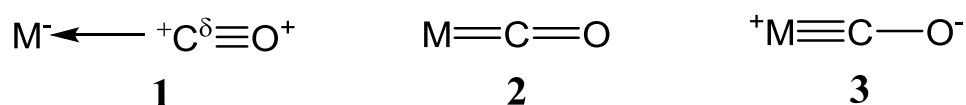
Ещё одной важной особенностью карбонильных лигандов является их малый стерический объем, поэтому с металлом может быть связано столько лигандов, сколько необходимо для насыщения всех координационных вакансий. Как правило, в комплексе содержится такое число карбонильных лигандов, которое необходимо для заполнения валентной оболочки металлов до 18 электронов.

Влияние лигандного окружения в комплексе на заряды атомов в карбонильном лиганде

Если в комплексе $L_nM(CO)_y$ лиганды L являются хорошими π -кислотами или весь комплекс заряжен положительно, то возрастает роль прямого переноса электронов от лиганда на металл, и увеличивается положительный заряд на углероде.

Если в комплексе $L_nM(CO)_y$ лиганды L являются хорошими донорами или весь комплекс заряжен отрицательно, то усиливается роль π -дативного взаимодействия, на углероде гасится положительный заряд, при этом увеличивается отрицательный заряд на кислороде.

Все описанное выше можно представить следующими резонансными структурами:

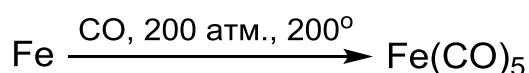


В первом случае CO – чистый σ -донор, во втором и третьем π_y^* и π_x^* -орбитали полностью задействованы в π -дативном взаимодействии (необходимо помнить, что в каждой форме CO является двух-электронным лигандом). Естественно, предельные варианты на практике не реализуются, но каждый из них вносит вклад в реальную картину распределения электронной плотности. В общем случае эффекты поляризации очень важны для определения реакционной способ-

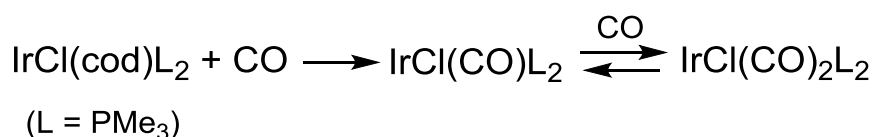
ности непредельных лигандов, и то, что мы видим в карбонилах, может проявляться и в других лигандах, с поправкой на их химическую природу.

Получение карбонильных комплексов

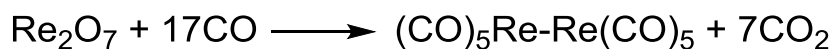
1. Для ряда активных переходных металлов (Fe, Ni и др.) возможно образование комплексов при непосредственном взаимодействии оксида углерода(II) с металлом:



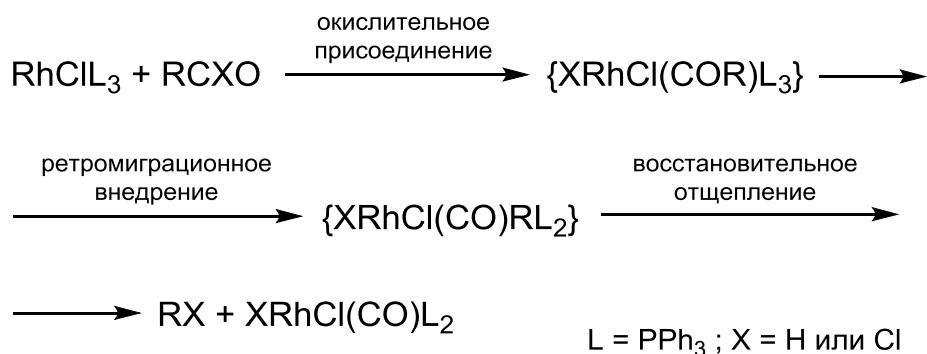
2. Комплексы смешанного состава зачастую можно получать при выдерживании комплексов металлов в атмосфере монооксида углерода. Происходит вытеснение слабо связанного с металлом лиганда, при этом металлы должны находиться в низкой степени окисления, поскольку только металлы-π-основания могут непосредственно связываться с CO:



Если металл находится в высокой степени окисления, то для получения комплексов необходимо использовать реагент-восстановитель:



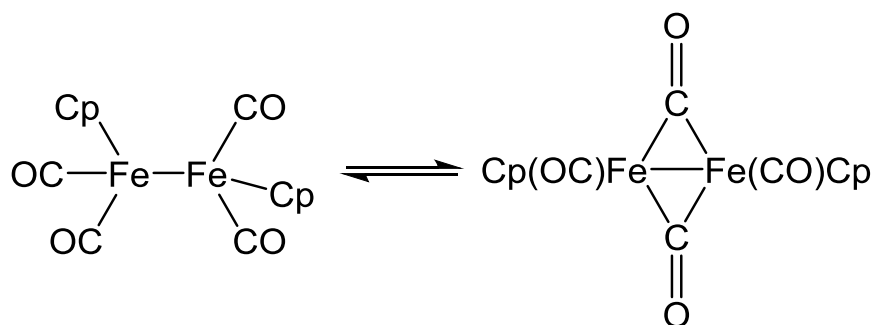
3. В ряде случаев возможным оказывается извлечение CO из органических соединений:



Этот путь предполагает реализацию взаимодействия металлокомплекса с соединением, содержащим связь углерод-кислород (альдегиды, спирты и даже углекислый газ). Выход продукта определяется термодинамической стабильностью конечного металкарбонильного продукта. Установлено, что для альдегидов первая стадия состоит в присоединении фрагмента С–Н к металлу, что выгоднее разрыва связи С–С. По этой причине кетоны в эту реакцию не вступают.

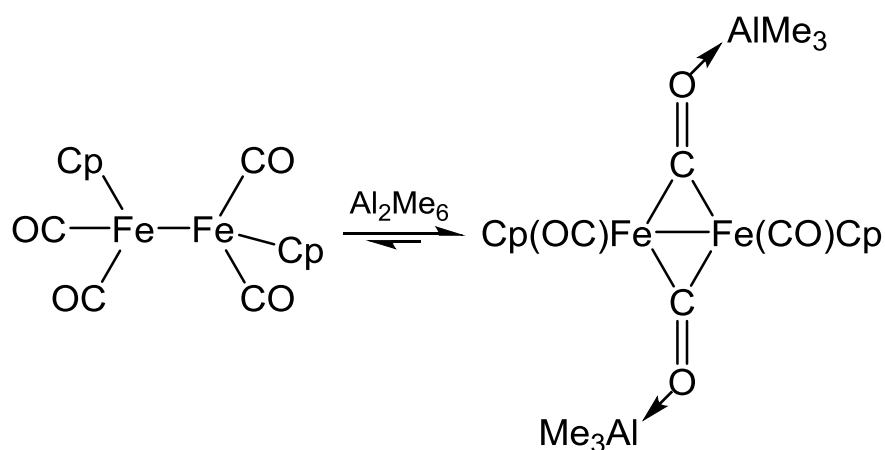
Мостиковые СО группы

Карбонильные лиганды очень склонны к образованию мостиков, что, в частности, иллюстрируется реализацией равновесия:

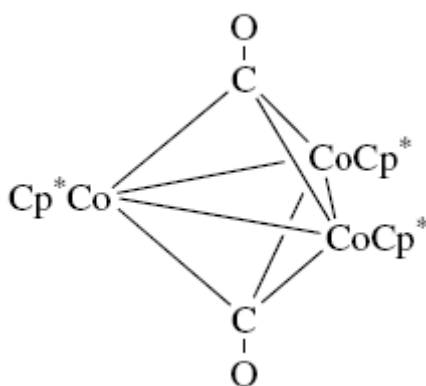


Мостиковая СО группа не совсем похожа на карбонильную группу кетонов, поскольку почти всегда образование мостикового фрагмента дополняется возникновением связи металл-металл. Частота мостиковой СО в ИК-спектре понижена до 1720-1850 см⁻¹ в сравнении с обычными 2050-1950 см⁻¹. Кислород мостиковой СО группы увеличивает свою основность, повышая тем самым прочность его связывания с кислотами Льюиса.

Есть комплексы, в которых карбонильные лиганды находятся в промежуточном состоянии – частично терминальные и частично мостиковые, что лишний раз подтверждает фразу: *“кинетика органической химии – это статика металлоорганической химии”*.



В кластерах металлов встречаются карбонильные лиганды, являющиеся мостиковыми для трех или четырех атомов металлов:



Другие лиганды, подобные CO

Тиокарбонил CS не стабилен в свободном состоянии при температуре выше 160 °C, но известен ряд его комплексов $\text{RhCl}(\text{CS})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{CO})\text{Ru}(\mu^2\text{-CS})_2\text{RuCr}(\text{CO})$, которые получают действием сероуглерода CS_2 на комплексы металлов или заменой атома кислорода карбонильного лиганда на атом серы. Отличие от карбонильного лиганда состоит в укорочении связи металл-углерод, тиокарбонильный лиганд – более сильный π -акцептор.

Нитрозил NO. В состав комплексов может входить как сам нитрозил, так и ион NO^+ , легко получаемый из соли $\text{NO}^+ \text{BF}_4^-$. Этот ион изоэлектронен карбонильному лиганду и может замещать его в комплексах. В большинстве соединений фрагмент MNO – линейен, поэтому выступает как двух-, а сам NO – как трехэлектронный донор. Ион NO^+ часто используют в качестве активатора комплекса к нуклео-

фильной атаке, так как замена этим ионом карбонильного лиганда увеличивает положительный или уменьшает отрицательный заряд комплекса на одну единицу. У этого лиганда есть интересное свойство – богатые электронами металлы восстанавливают NO^+ до NO^- .

Пример: атом Fe(III) , входящий в состав миоглобина (железо-содержащего белка мышц), образует комплекс с ионом NO^+ , но если восстановить железо(III) до железа(II), моментально идет окисление до железа(III), с одновременным восстановлением NO^+ до NO^- .

В ковалентной модели NO – трехэлектронный лиганд: одна из неподеленных электронных пар азота перекрывается с пустой d_σ -орбиталью металла, образуя донорно-акцепторную связь, также происходит перекрывание пустой d_π -орбитали металла с π^* -орбиталью лиганда.

Цианид-ион CN^- . Ионный аналог карбониллов. Выступает как лиганд при атоме железа в простетических группах ряда гидрогеназ. Цианидные комплексы металлов известны ещё со времен алхимиков: Дизбах, из Берлина, прокипятив бычью кровь с основаниями, в 1704 году получил краситель берлинская лазурь, используемый и по сей день. Позже было показано, что это соединение – координационный полимер, содержащий фрагменты $\text{Fe}^{2+}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{3+}$. Более мягкий атом Fe^{2+} связан с более мягким углеродом. Некоторые исследователи полагают, что это первое в истории химии металлоорганическое и первое же координационное соединение.

Молекулярный азот. Представляет большую важность в связи с биологической фиксацией азота и последующим превращением его в аммиак. По сравнению с карбонильным лигандом образует менее прочные связи с металлами, так как является и слабым σ -донором, и слабым π -акцептором одновременно.

Фосфорсодержащие лиганды

Так же как и атом азота, трехкоординированный атом фосфора в фосфорсодержащих лигандах может использовать свою неподелен-

ную электронную пару для связи с металлом. В отличие от аммиака фосфорсодержащие лиганды являются π -кислотами, причем их сила зависит от строения радикала: фосфины с алкильными заместителями – слабые π -кислоты; диалкиламинные, а в особенности арильные, и алкоксильные заместители резко увеличивают π -кислотность лиганда, в предельном случае (PF_3) π -кислотность становится сопоставимой с π -кислотностью карбонилов.

Ряд возрастания π -кислотности фосфорсодержащих лигандов



Аминфосфины находятся в самом конце ряда, так как неподеленные электронные пары азота конкурируют с $d\pi$ -орбиталями металла за σ^* -орбиталь фосфина. Однако, в отличие от карбонильных лигандов, роль акцептора электронов играет не π^* , а σ^* -орбиталь, причем чем выше электроотрицательность заместителя в фосфине, тем ниже лежит σ^* -орбиталь, и, как следствие, тем она стабильнее. Одновременно с этим возрастает вклад фосфора в σ^* -орбиталь, поэтому увеличивается объем перекрывающейся области между σ^* -орбиталью фосфина и $d\pi$ -орбиталью металла.

Подача электронов с металла на разрыхляющую орбиталь фосфина должна удлинять связь фосфор - органильный заместитель, но этот эффект нейтрализуется одновременным укорочением этой же связи вследствие донирования электронной плотности (НЭП) с фосфора на металл.

Толмановский электронный параметр и конический угол лигандов

В 70-е годы XX века Толманом был количественно измерен электронный эффект различных фосфорсодержащих лигандов PR_3 . Он сравнивал частоты карбонильного лиганда в серии комплексов $\text{LNi}(\text{CO})_3$, где L – различные лиганды, содержащие атом трехвалентного трехкоординированного фосфора. При увеличении донорных свойств радикалов в лиганде возрастает заряд на атоме фосфора, и,

следовательно, электронная плотность, донируемая фосфорным лигандом. Этот эффект увеличивает роль π -дативного взаимодействия и переноса электронов с металла на карбонильный лиганд, что, в свою очередь, приводит к удлинению связи в последнем, отражаясь в ИК-спектре уменьшением частоты колебаний карбонила. Обнаружено, что изменение частоты полосы валентных колебаний карбонильных лигандов в молибденовом комплексе коррелирует с изменением той же частоты в комплексе никеля, что дает возможность сравнивать донорную способность моно- и бисфосфинов.

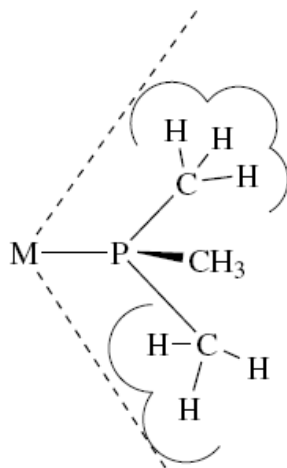
Другим важным параметром фосфорсодержащих лигандов PR_3 , варьирующимся вместе с радикалом R, является объем, занимаемый лигандом, поскольку зачастую вокруг металла не удастся разместить столько фосфорсодержащих лигандов, чтобы заполнить до 18 электронов его валентную оболочку. Это является большим преимуществом фосфорсодержащих лигандов, поскольку при использовании объемных третичных фосфинов можно получить комплексы металлов с нетипично низкими координационными числами, или же можно оставить место лишь для маленького, слабо связанного лиганда, который в определенный момент можно легко заместить на другой не-большой лиганд.

Координационные числа металлов в комплексах с некоторыми фосфинами

Лиганд	Координационное число металла
PCy_3	2
$P(i-Pr)_3$	2
PPh_3	3 или 4
PMe_2Ph	4
PMe_3	5 или 6

Толманом был также количественно оценен стерический эффект фосфорсодержащих лигандов с учетом их конического угла, пред-

ставляющего собой угол конуса, в который может быть полностью вписан лиганд PR_3 , связанный с металлом, при условии, что все заместители R располагаются на максимально возможном удалении друг от друга.



Хотя этот прием может показаться очень грубым, дающим лишь приблизительные результаты, он позволяет очень успешно предсказывать стерические затруднения в большом количестве комплексов.

Для конформационно неподвижных бисфосфинов используется термин «угол кусания» (*bite angle*). Эти лиганды предпочитают образовывать комплексы с одним и тем же углом $P-M-P$, с *цис*-расположением атомов фосфора. Если по каким-то причинам типичный для этого фосфина угол не может быть реализован в комплексе, то координационное соединение либо не образуется, либо будет очень лабильным.

Фосфорсодержащие лиганды широко используются в металлоорганической химии, потому что дают возможность варьировать электронные и стерические параметры лигандного окружения металла, что необходимо для получения комплексов с нужными свойствами.

Аналоги фосфинов

Таковыми являются AsR_3 и SbR_3 , но их используют не так часто, поскольку связь $\text{Э}-R$ в них достаточно легко подвергается расщепле-

нию. Аналогами фосфинов являются также N-гетероциклические карбены.

Глава 4. Механизмы реакций

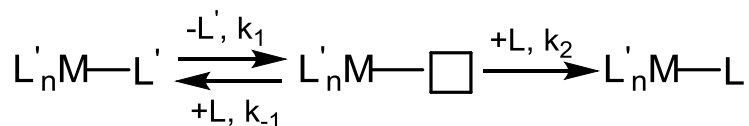
Замещение лигандов

Замещение мы рассмотрим в основном на карбонильных и фосфиновых лигандах.

Диссоциативное замещение I_d

В общем виде суть механизма состоит в следующем: в результате диссоциации лиганда L' образуется комплекс с координационной вакансией, которую может занять лиганд L . Диссоциативное замещение характерно для комплексов металлов, на валентной оболочке которых находятся 18 электронов; возникающие 16-электронные интермедиа-ты обеспечивают относительно небольшую затрату энергии на осуществление процесса замещения лиганда.

Механизм напоминает S_N1 -замещение галогенов в классической органической химии. Энтальпия активации, как правило, близка к энергии связи $M-CO$, поскольку именно эта связь разрывается при движении по координате реакции от исходных веществ к переходному состоянию. Энтропия активации обычно положительна, её значение составляет 10-15 энтропийных единиц, что характерно для диссоциативных реакций, в которых переходное состояние менее организовано, чем исходное соединение. Кинетика замещения описывается в рамках двухстадийного процесса:

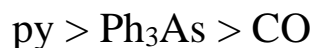


Скорость реакции рассчитывается по уравнению:

$$W = \frac{k_1 \times k_2 \times [L] \times [Complex]}{k_{-1} \times [L'] + k_2 \times [L]}$$

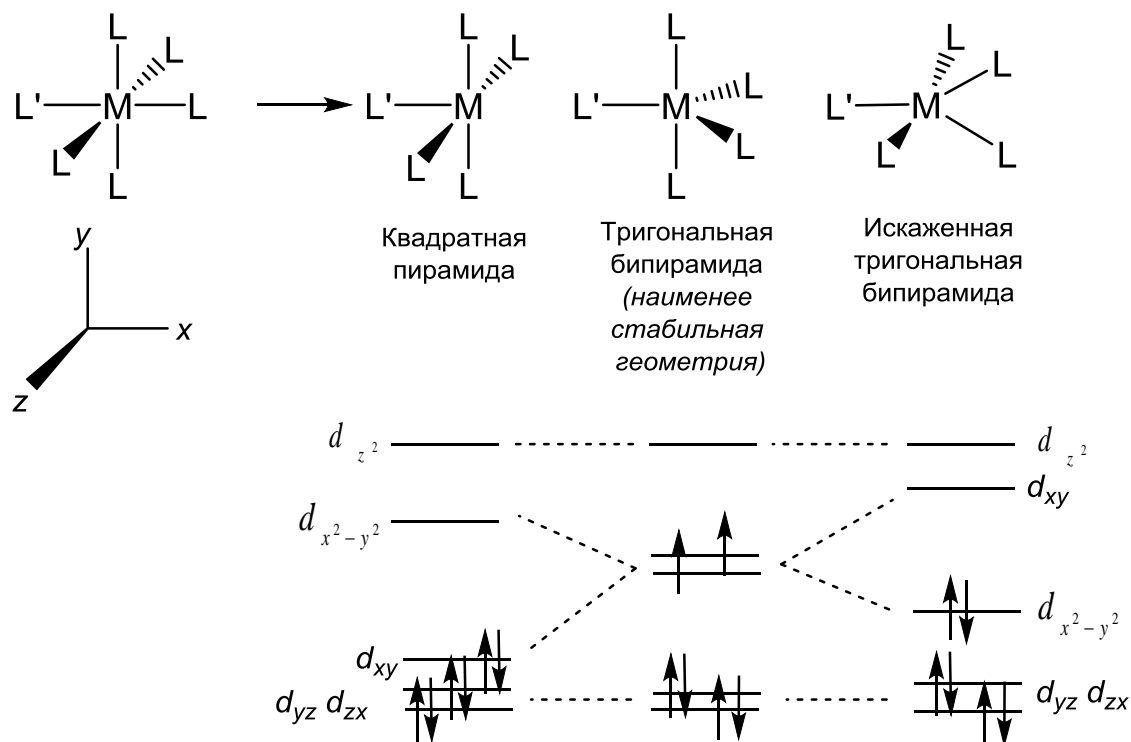
Зачастую берется большой избыток входящего (замещающего) лиганда L , поэтому первым слагаемым в знаменателе можно пренебречь, тогда уравнение превращается в $W = k_1 \times [complex]$. В этом

случае общая скорость реакции контролируется скоростью диссоциации уходящего лиганда. Эмпирически получен следующий ряд скорости диссоциации лигандов:



Стереохимия замещения

Диссоциативное замещение в комплексах металлов, на d -подуровне которых находится шесть электронов, может протекать с сохранением или потерей исходной стереохимии комплексов. Все зависит от строения интермедиата реакции. После диссоциации лиганда комплекс должен принимать структуру тригональной бипирамиды, но для металлов с шестью электронами на d -подуровне, такая геометрия комплекса будет наименее выгодной:



При тригонально-бипирамидальном строении комплекса на двух высоко лежащих орбиталях будет расположено два неспаренных электрона. При изменении геометрии до искаженной тригональной бипирамиды или до квадратной пирамиды происходит расщепление энергетических уровней, электроны находятся на более низком, по сравнению с правильной тригональной бипирамидой, энергетическом

уровне, кроме того, в таком комплексе не будет неспаренных электронов.

Квадратную форму называют также Т-формой, поскольку экваториальные лиганды расположены в виде буквы Т. Такая геометрия комплекса предпочтительна, если лиганд в *транс*-положении к уходящему лиганду проявляет большее транс-влияние. Входящий лиганд занимает место ушедшего, стереохимия комплекса сохраняется.

Искаженную тригонально-бипирамидальную форму называют Y-формой, поскольку экваториальные лиганды образуют букву Y. Такая геометрия комплекса предпочтительна, если лиганд в *транс*-положении к ушедшему представляет собой π -донор. Происходит обращение конфигурации.

Электронные и стерические факторы

Диссоциативный механизм наиболее характерен для тригонально-бипирамидальных комплексов металлов, на *d*-подуровне которых располагается восемь электронов. По этому механизму могут также реагировать тетраэдрические комплексы металлов с десятью *d*-электронами и октаэдрические комплексы металлов с шестью *d*-электронами.

Скорость замещения варьируется в зависимости от того, в каком переходном ряду расположен металл: 3 ряд < 2 ряд > 1 ряд.

В карбонильных комплексах трудно заместить все лиганды, как правило, замещается не более половины молекул СО. Это связано с тем, что входящие лиганды обычно обладают большой донорной способностью. Смещение электронной плотности с лиганда на металл вызывает понижение энергии его π^* -орбитали, тем самым усиливается роль π -дативного переноса электронов с металла на карбонильные лиганды. Последние играют роль своеобразных стабилизаторов комплексов. В октаэдрических комплексах, в основном, образуются *fac*-изомеры, поскольку карбонильные лиганды обладают значительным транс-эффектом, и их замещение происходит труднее, нежели заме-

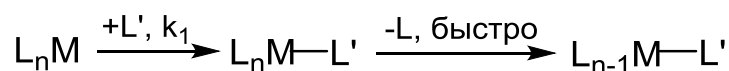
щение лигандов в *транс*-положении к карбонильным. Вместе с тем можно получить и *mer*-изомеры, используя объемные лиганды (*mer*-изомеры стерически менее загружены). Как и в механизме S_N1 в классической органической химии, скорость диссоциации зависит от стерических факторов: она резко увеличивается, если в координационной сфере комплекса находится много объемных лигандов.

Повышению скорости замещения способствует и химическая дезактивация (ослабление связывания) уходящего лиганда.

Примеры: Можно проводить замещение хлорид-иона в присутствии солей серебра(I) – осаждается хлорид серебра(I); замещение алкильных радикалов легче осуществляется в присутствии протонирующих агентов.

Ассоциативное замещение I_a

Вкратце суть ассоциативного механизма состоит в следующем: первоначально происходит атака входящего лиганда L' на комплекс, образующийся интермедиат быстро диссоциирует с отщеплением одного из «собственных» лигандов L . Этот механизм характерен для 16-электронных комплексов, поскольку образующийся 18-электронный интермедиат более устойчив, чем 14-электронный, который должен бы возникать при первоначальной диссоциации лиганда. Механизм похож на нуклеофильную атаку гидроксид-аниона на карбонильную группу при гидролизе эфиров. Энтропия активации отрицательна в пределах -10 – -15 энтропийных единиц. Такое изменение энтропии характерно для процессов, в которых интермедиат/переходное состояние более организованы, чем исходные соединения. Реакция описывается схемой:

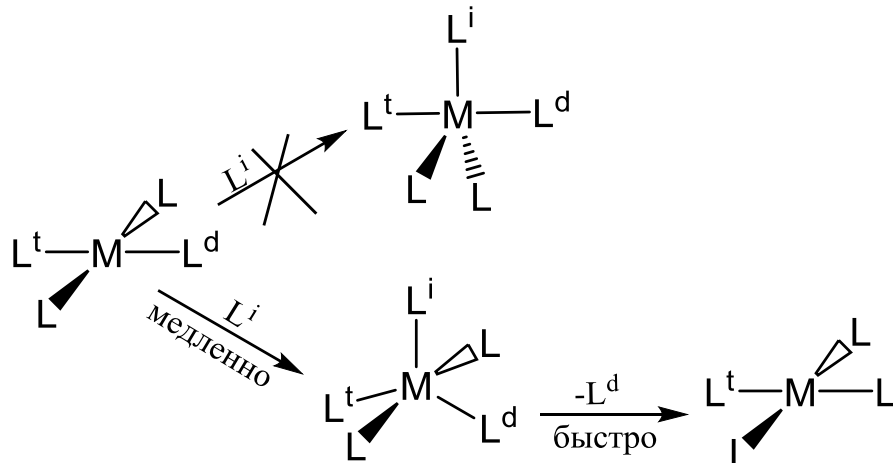


Скорость замещения контролируется скоростью атаки входящего лиганда на исходный комплекс в соответствии с уравнением:

$$W = k_1 \times [L'] \times [complex]$$

Стереохимия

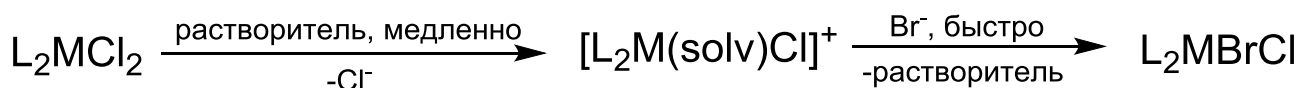
Теория ассоциативного замещения наиболее изучена на примерах плоскоквадратных комплексов Pt(II), Pd(II), Rh(I):



После вхождения лиганда L^i в координационную сферу образуется тригонально-бипирамидальный комплекс, в экваториальной плоскости которого будут находиться входящий лиганд L^i , лиганд с наибольшим транс-эффектом (L^t), и лиганд L^d , что в первоначальном комплексе был в *транс*-положении к лиганду L^t . Происходит быстрая диссоциация лиганда L^d с восстановлением плоско-квадратной геометрии комплекса, наиболее выгодной для данной группы металлов. Замещается именно лиганд L^d , так как его связь с металлом ослаблена сильным транс-эффектом лиганда L^t .

Факторы, влияющие на процесс замещения

Иногда полноправным участником реакции замещения становится растворитель:

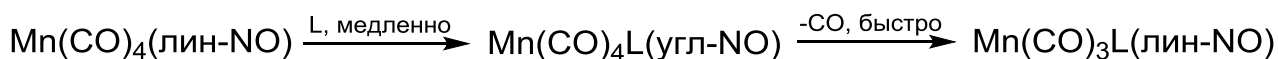


Он замещает один из лигандов в комплексе, далее к образовавшемуся интермедиату присоединяется входящий лиганд, отщепляется растворитель и образуется конечный продукт. Если, как показано на схеме, и входящий, и уходящий лиганды обладают зарядами, то

вероятность участия растворителя на промежуточной стадии очень велика, поскольку отрицательно заряженному лиганду, например, ацильному, атаковать катионный комплекс много проще.

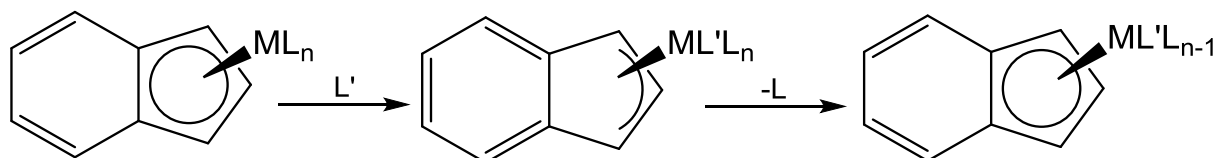
Впрочем, замещение лигандов по ассоциативному механизму возможно и в 18-электронных комплексах, если в их состав входит донирующий несколько электронных пар лиганд, способный к перегруппировке, протекающей либо перед, либо одновременно с атакой входящего лиганда и позволяющей металлу избежать 20-электронной конфигурации.

Пример: нитрозил способен переходить из трехэлектронной линейной формы, в угловую – одноэлектронную – и обратно. Так протекает замещение лигандов в комплексе $Mn(CO)_4(NO)$:

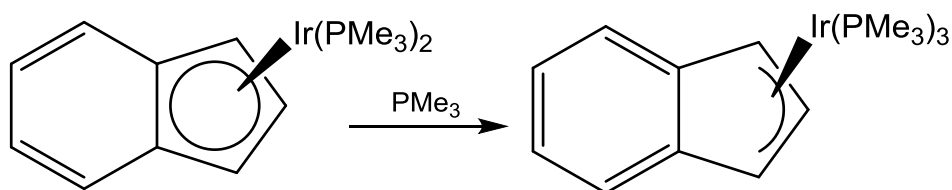


Правильность механизма подтверждается тем, что по кинетическим данным – это реакция второго порядка со скоростью, описываемой уравнением $W = k_a \times [L] \times [\text{complex}]$ и отрицательной величиной энтропии активации.

По такому же механизму могут быть замещены лиганды в циклопентадиенильных и инденильных комплексах металлов:



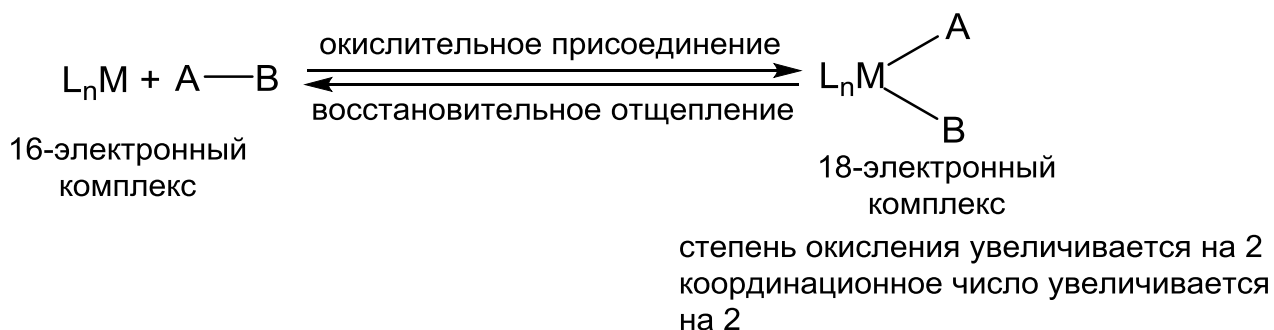
В последних замещение протекает намного быстрее, чем в циклопентадиенильных. Это обстоятельство связано с реализацией быстрой гаптотропной перегруппировки инденила из η^5 - в η^3 -координированное состояние. В этом случае сопряженное шестичленное кольцо получает в свое распоряжение электроны углеродов 8 и 9, образуется очень стабильная ароматическая система. Если входящий лиганд прочно связывается с металлом, то инденил сохраняет η^3 -координацию:



Удалось выделить несколько комплексов с инденилом, реализующим η^3 - и даже η^1 -типы координации с металлом.

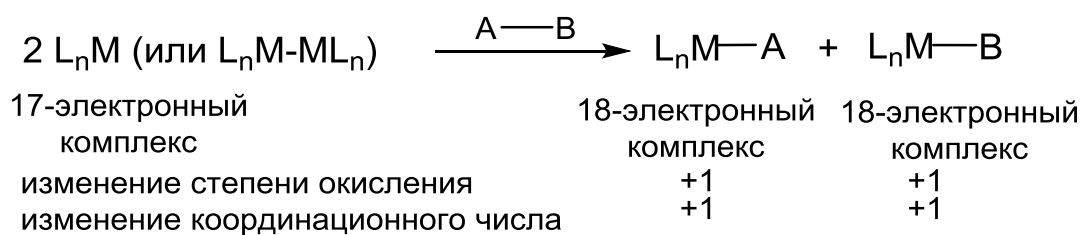
Окислительное присоединение и восстановительное отщепление

Окислительное присоединение и восстановительное отщепление — две очень важные в металлоорганической химии сопряженные реакции:



При протекании реакции в прямом направлении разрушается связь A–B и образуются две новых связи M–A и M–B. 16-электронный комплекс, к которому присоединяется частица A–B, может быть как исходным соединением, так и интермедиатом, образовавшимся *in situ* в результате диссоциации одного из лигандов. Изменение степени окисления в ходе реакции окислительного присоединения означает, что металл должен иметь стабильную степень окисления на две единицы больше, чем та, в которой он находится в исходном комплексе (соответственно для протекания процесса восстановительного отщепления у металла должна быть стабильная степень окисления на две единицы меньше, чем та, в которой он находится в исходном комплексе).

Иногда может протекать и бимолекулярное окислительное присоединение:



Такой вариант реализуется для комплексов металлов с 17 электронами на валентном слое, для бимолекулярных комплексов со связью металл-металл, а также в тех случаях, когда у металла стабильна степень окисления на одну единицу больше, чем в исходном комплексе.

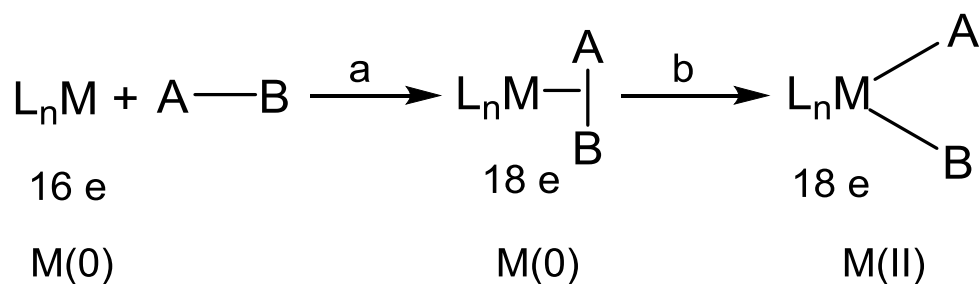
Независимо от того, реализуется ли би- или мономолекулярный процесс, всегда происходит перенос пары электронов с металла на σ^* -орбиталь связи А–В, а электроны с σ -орбитали связи А–В переносятся на металл, что приводит к разрыву связи А–В и образованию связей М–А и М–В. Как правило, реакция протекает с металлами в низких степенях окисления, есть лишь единичные примеры протекания окислительного присоединения с участием металлов в высоких степенях окисления. Восстановительное отщепление, наоборот, протекает с комплексами металлов в высоких степенях окисления.

Необходимо помнить, что окислительное присоединение и восстановительное отщепление – сопряженные реакции. Положение равновесия в каждом конкретном случае определяется относительной стабильностью двух степеней окисления металла и балансом между прочностью связи А–В и связей М–А и М–В.

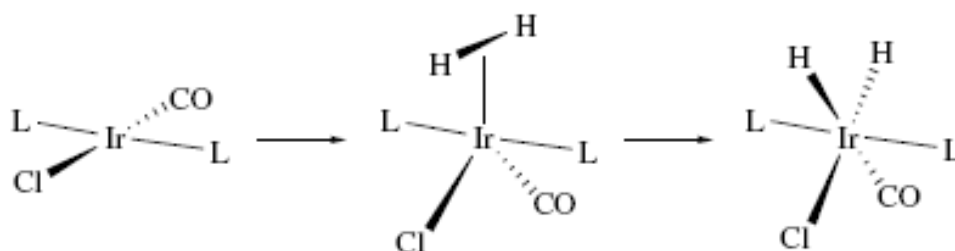
Согласованное присоединение

Согласованное (трехцентровое) окислительное присоединение – это ассоциативная реакция, на первой стадии которой входящий лиганд образует σ -комплекс с металлом, далее следует разрыв связи внутри входящего лиганда в результате сильного обратного донирования с металла на σ^* -орбиталь лиганда

В общем виде процесс описывается уравнением:



Так протекает присоединение всех неполярных соединений – водорода, веществ, содержащих связь С–Н и Si–Н. Иногда продукт первой стадии оказывается стабильным и его удается выделить.

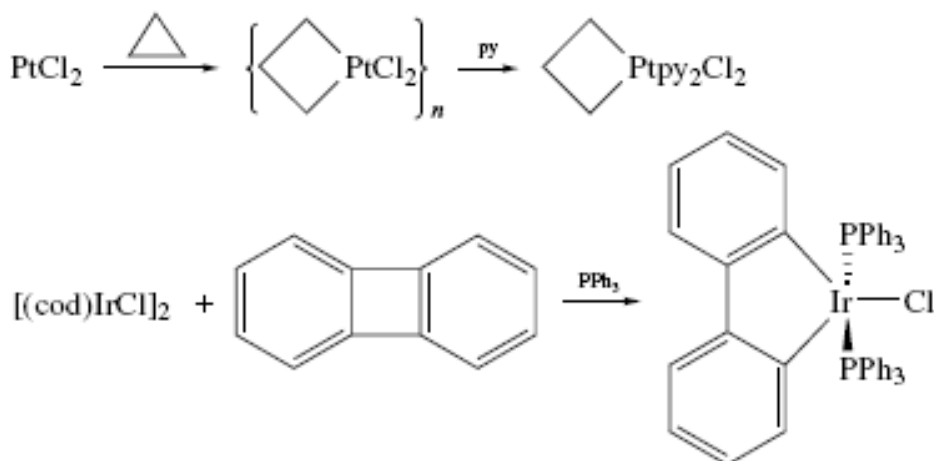


В наибольшей степени этот вариант механизма изучен на примере присоединения водорода к 16-электронными комплексам металлов, в которых восемь электронов расположены на *d*-подуровне, таких, как комплекс Васки (Vaska). Установлено, что два лиганда в *транс*-положении друг к другу «отгибаются» назад, освобождая место для водорода. Далее происходит *цис*-присоединение водорода, но затем лиганды могут и перегруппировываться. Соответственно, при согласованном восстановительном отщеплении, например, отщеплении водорода из дигидрида, лиганды уходят из *цис*-положения друг к другу. Как правило, отгибаются π -акцепторные лиганды с большим *транс*-эффектом.

Это реакция второго порядка, большая отрицательная энтропия активации – около -20 энтропийных единиц – характерна для весьма упорядоченного переходного состояния. Полярность растворителя практически не влияет на скорость реакции, которая возрастает при наличии в реакционной смеси небольшого количества электронодонорных лигандов. Из множества типов соединений со связью С–Н к такому окислительному присоединению наиболее склонны арены,

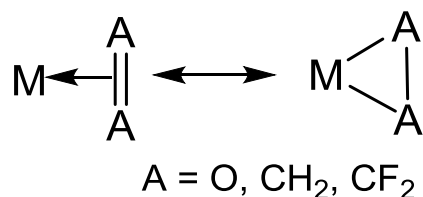
что обусловлено высокой термодинамической стабильностью арил-гидридного аддукта.

Связь углерод-углерод не склонна к согласованному окислительному присоединению, однако в литературе встречаются примеры взаимодействия малых углеродных циклов с металлами семейства платины:



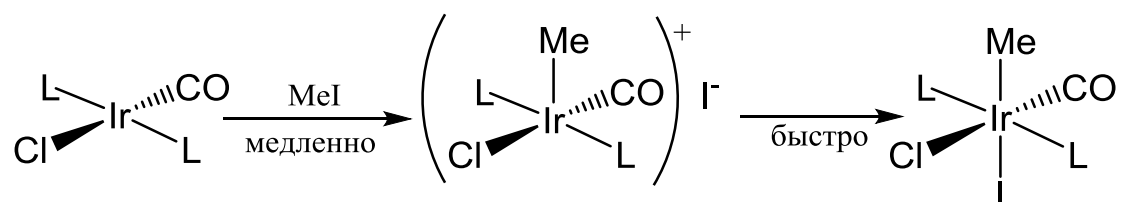
По этому же механизму способны присоединяться и полярные молекулы, такие как арилгалогениды.

По отношению к некоторым веществам (кислороду, этану, 1,1-дифторэтану) термин *окислительное присоединение* неприменим, так как продукт их взаимодействия с металлокомплексом представляет собой суперпозицию двух резонансных структур:

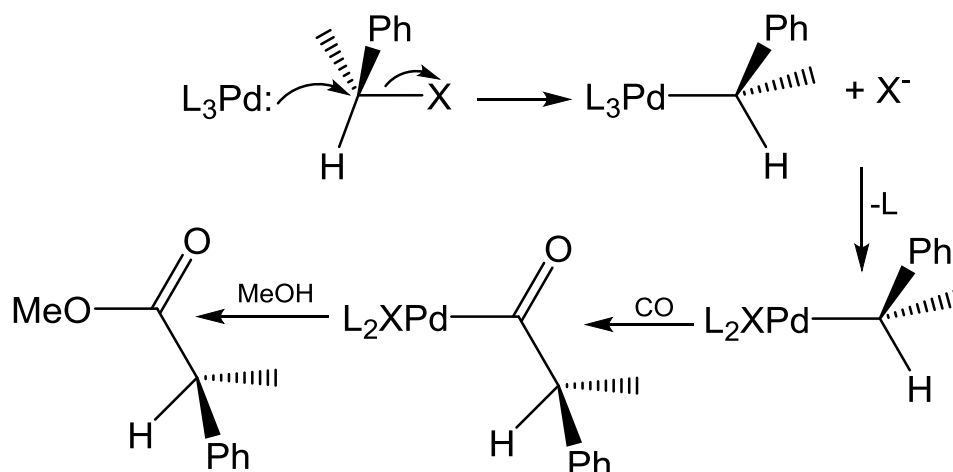


S_{N^2} -окислительное присоединение

Данная реакция очень похожа на S_{N^2} -замещение в органической химии. Электроноизбыточный комплекс металла атакует σ^* -орбиталь связи А–В субстрата (чаще всего это связь углерод-галоген). Атака металла происходит со стороны наименее электроотрицательного атома, поскольку σ^* -орбиталь в большей степени локализована именно на менее электроотрицательном атоме атакуемой связи.



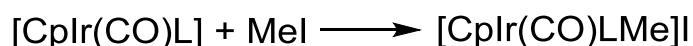
Зачастую присоединение оказывается частью каскада превращений:



Этот механизм характерен для присоединения метил-, аллил-, ацил- и бензилгалогенидов, а также соединений $\text{R}_3\text{Sn-X}$ к комплексам типа комплекса Васки. Эти реакции описываются кинетическими уравнениями второго порядка, их энтропия активации также отрицательна, но больше по абсолютному значению, чем для согласованного механизма – от -40 до -50 энтропийных единиц против -20 энтропийных единиц для процесса согласованного окислительного присоединения. В ходе реакции происходит обращение конфигурации углерода. В конечном комплексе R и X могут располагаться как в *цис*-, так и в *транс*-положении друг к другу, все зависит от природы присоединяющегося соединения и металла.

На первой стадии происходит увеличение степени окисления металла на две единицы, так как присоединяющийся лиганд с вакантной орбиталью является не донором, а акцептором электронов; на второй стадии степень окисления металла не меняется. Только обе стадии вместе составляют собственно процесс окислительного присоединения. Если в реакцию вступают 18-электронные комплексы металлов, первая стадия может протекать и без потери лиганда. Иногда такой

аддукт стабилен и далее не превращается. Получающееся соединение нельзя назвать продуктом окислительного присоединения, скорее это продукт электрофильной атаки на металл:



Факторы, влияющие на скорость реакции

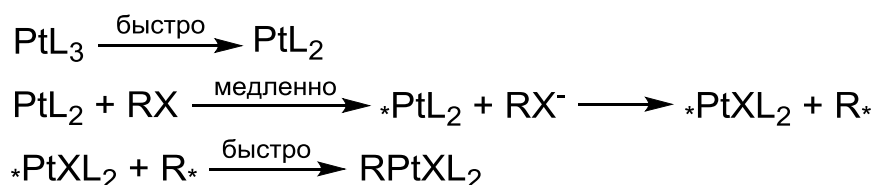
- нуклеофильность металла – чем выше нуклеофильность, тем активнее комплекс и выше скорость реакции;
- стерическая загруженность углерода – чем более загружен атакуемый углеродный атом, тем медленнее протекает реакция;
- природа уходящей группы – скорость убывает в ряду: $\text{RTs} > \text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$;
- при добавлении в реакционную смесь галогенид-иона скорость реакции может возрасть, так как при этом повышается нуклеофильность металла.

Радикальный механизм

Различают два подтипа – нецепной и цепной. В нецепном процессе происходит присоединение некоторых алкилгалогенидов RX к $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$.

Примеры: радикал – метил или этил, галоген – йод; радикал – бензил, галоген – бром.

Механизм включает быстрое первоначальное элиминирование лиганда с последующим медленным алкилированием металла и быстрой рекомбинацией на заключительной стадии:



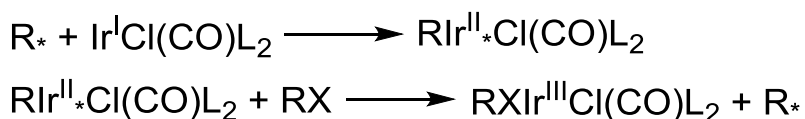
Ключевая стадия – одноэлектронный перенос с металла на σ^* -орбиталь RX . Далее галогенид-ион переходит к металлу, вторым продуктом реакции является углеводородный радикал. Образовавшаяся

пара радикалов находится в клетке растворителя, поэтому достаточно быстро рекомбинирует. При взаимодействии NiL_3 с арилгалогенидами удастся зафиксировать интермедиат реакции NiXL_3 , это стабильный комплекс, реакция присоединения дальше не идет, образовавшийся в ходе реакции арильный радикал $\text{Ar}\cdot$ отбирает протон у растворителя и образует стабильный углеводород ArH .

Факторы, определяющие скорость реакции:

- так же, как и в механизме S_{N}^2 , скорость реакции увеличивается по мере возрастания основности металла;
- скорость реакции повышается при облегчении процесса переноса электронов, например, в ряду $\text{RTs} < \text{RBr} < \text{RI}$, с тозилатами реакция протекает очень медленно;
- реакция проходит быстрее с возрастанием стабильности алкильного радикала R , скорость уменьшается в ряду: третичные $>$ вторичные $>$ первичные радикалы $>$ метил.

Главное условие реализации цепной разновидности механизма — образование радикалов на первой стадии реакции. Они могут возникать как в нецепной разновидности радикального механизма (в том случае, если радикалам удастся выйти из сольватной клетки), так и под действием инициаторов. Повторяющиеся стадии механизма включают последовательность уравнений:



Наиболее характерные особенности цепного радикального окислительного присоединения состоят в том, что, во-первых, алкильный радикал всегда теряет стереохимическую конфигурацию при α -углероде; это связано с тем, что центральный атом радикала $\text{RR}'\text{R}''\text{C}\cdot$ находится в sp^2 -гибридизации. Во-вторых, скорость цепного процесса понижается в присутствии ингибиторов радикальных реакций.

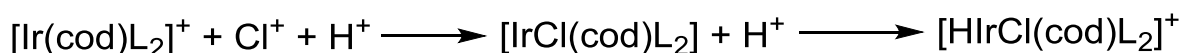
Основные сложности исследования механизма радикального присоединения заключаются в воспроизводимости результатов, поскольку небольшие изменения в структуре субстрата и/или комплекса, незначительные примеси в реагентах или в растворителе могут запустить ряд параллельных побочных процессов.

Ионный механизм

По ионному механизму, как правило, присоединяются галогенводороды. В растворах они диссоциированы, поэтому протон и анион присоединяются в две отдельные стадии, причем на первой стадии может произойти присоединение, как протона, так и галогенид-аниона. Присоединение протона на первой стадии характерно для реакций с комплексами металлов в низких степенях окисления или содержащих основные лиганды:



Присоединение галогенид-иона на первой стадии осуществляется в основном для катионных комплексов или комплексов, в которых с металлом связаны электроноакцепторные лиганды. В обоих случаях скорость реакции увеличивается в полярных растворителях:



Скорость реакции описывается уравнением второго порядка:

$$W = k \times [\text{complex}] \times [I],$$

здесь I – ион: либо протон, либо галогенид-ион. Предполагается, что лимитирующей стадией в каждом из двух возможных вариантов является первоначальное присоединение.

Другие ионизированные кислоты, в том числе и кислоты Льюиса, также могут взаимодействовать с комплексами и присоединяться к ним, но механизм их присоединения не изучался.

Восстановительное отщепление

Восстановительное отщепление – это процесс, обратный окислительному присоединению. Он характерен для металлов в высоких степенях окисления, так как в ходе реакции формальная степень окисления металла уменьшается на две единицы. Взаимодействие этого типа обычно протекает в комплексах металлов с восемью или с шестью электронами на *d*-подуровне: Ni(II), Pd(II), Au(III), Pt(IV), Pd(IV), Ir(III), Rh(III). Зачастую процесс восстановительного отщепления – заключительная стадия каталитических циклов: отщепляется продукт реакции и регенерируется каталитически активная частица ML_n .

Есть легко отщепляющиеся группы: протон и алкильный радикал легко уходят в виде алкана, два алкильных радикала уходят в виде более сложного алкана, $C(O)R$ и протон (или алкильная группа) уходят в виде альдегида (или кетона), алкильный и триалкилсилильный радикалы дают тетраалкилсилан. Во всех перечисленных случаях механизм процесса отщепления напоминает механизм согласованного окислительного присоединения – реакция протекает через неполярное, нерадикальное переходное состояние. Одна из характерных особенностей этого вида отщепления – сохранение стереохимии α -углерода отщепляющегося радикала.

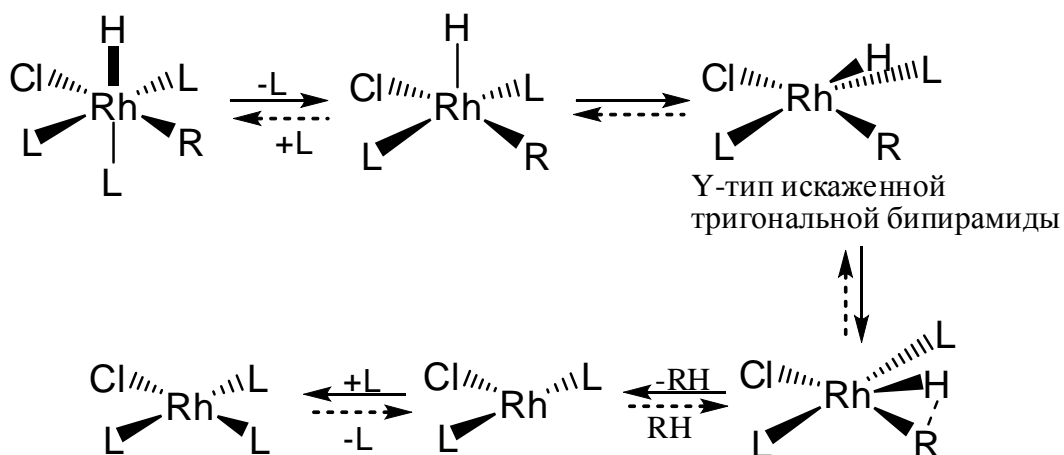
а) восстановительное отщепление в октаэдрических комплексах

Октаэдрические комплексы металлов, у которых на *d*-подуровне находится шесть электронов [Pt(IV), Pd(IV), Ir(III), Rh(III)], склонны к участию в быстрых процессах восстановительного отщепления, но зачастую необходимым условием их протекания является предварительная потеря одного из лигандов и образование пятикоординированного интермедиата, гораздо более реакционноспособного, чем исходный комплекс. Если диссоциация не протекает, то скорость реакции очень невелика, даже если реакция и выгодна с термодинамической точки зрения.

Пример: известно очень мало стабильных комплексов с *цис*-расположением гидридного лиганда и алкильной группы, так как термодинамически предпочтительно отщепление алкана, а комплекс *мер*-[Ir(H)(Me)Cl(PMe₃)₃] с *цис*-расположением гидрида и метильной группы выдерживает нагревание до 100°C. Родиевый аналог этого комплекса с более слабой связью M–PMe₃ подвергается восстановительному отщеплению при 30°C.

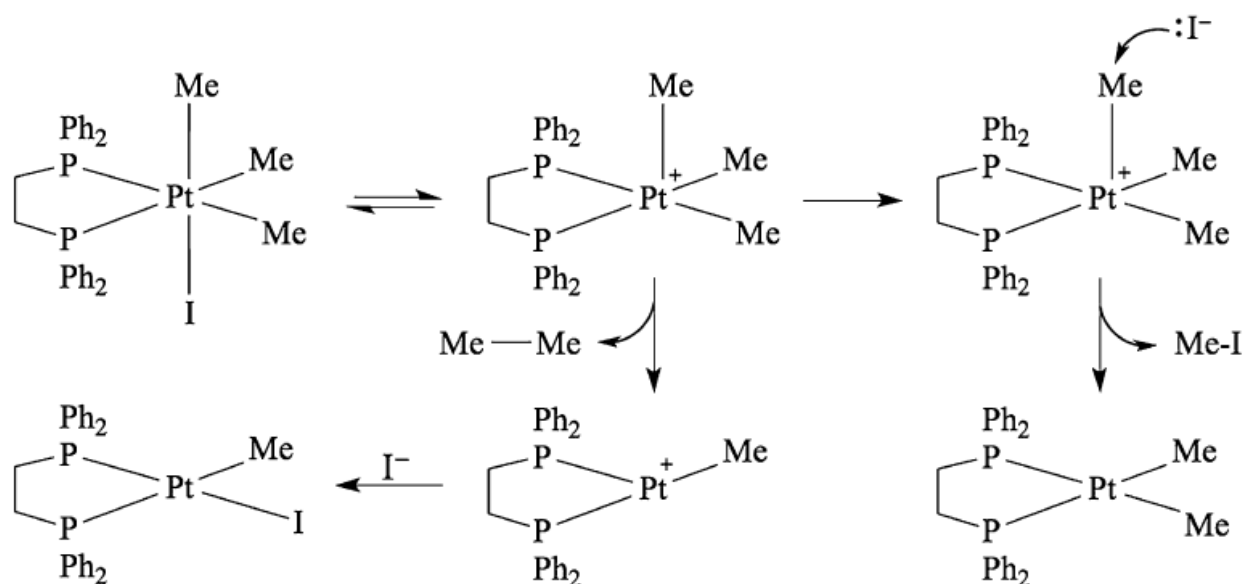
В этом комплексе связь металла с одним из фосфинов лабильно-вана сильным транс-влиянием хлорид-иона, что предопределяет легкий уход этого фосфина. Образуется пятикоординированный интермедиат, для которого выгодной является Y-форма искаженной тригональной бипирамиды с хлорид-ионом, гидрид-ионом и метильной группой в экваториальных, и двумя фосфинами в аксиальных положениях. Две уходящие группы оказываются сближенными (типичный угол составляет около 70°), далее происходит восстановительное отщепление, уходит алкан, комплекс остается в виде плоской T-образной частицы. На следующих стадиях происходит присоединение первоначально отщепившегося фосфина, и образуется устойчивый плоско-квадратный комплекс.

Справедливость предложенного механизма подтверждается тем, что комплекс RhCl(PPh₃)₂, образующийся из RhCl(PPh₃)₃ после потери молекулы трифенилфосфина, присоединяет кислород в 10000 раз быстрее, чем последний.



Впрочем, отщепляться могут не только алканы, но в ряде случаев и другие молекулы. Процесс отщепления арилгалогенидов из октаэдрических комплексов похож на окислительное присоединение по S_N2 -механизму, но протекающее в обратном направлении.

На первой стадии комплекс теряет галогенид-ион, который далее атакует алкильный радикал в *транс*-положении к координационной вакансии металла, происходит нуклеофильное замещение металлокомплекса, являющегося хорошей уходящей группой. Если концентрация галогенид-иона невелика, а у металла два алкильных заместителя, от реакционноспособного пятикоординированного интермедиата может отщепиться алкан.

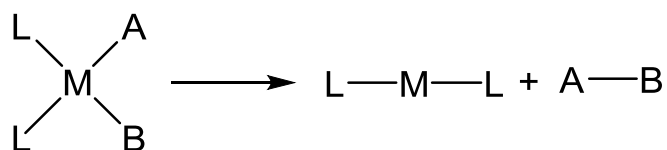


б) восстановительное отщепление в других комплексах

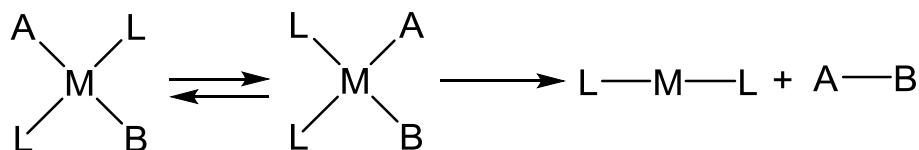
В плоскоквадратных комплексах металлов, на *d*-подуровне которых расположено восемь электронов, восстановительное отщепление может протекать по разным механизмам:

1. *Диссоциативный*. Комплекс с общей формулой $MRXL_2$ теряет один из лигандов L , образуя трехкоординированную частицу $MRXL$, от которой отщепляется молекула RX . Такой механизм характерен для комплексов PdR_2L_2 и некоторых комплексов $Au(III)$.

2. *Недиссоциативный*. В некоторых случаях восстановительное отщепление может протекать в четырехкоординированных комплексах, но только с *цис*-расположением уходящих групп:



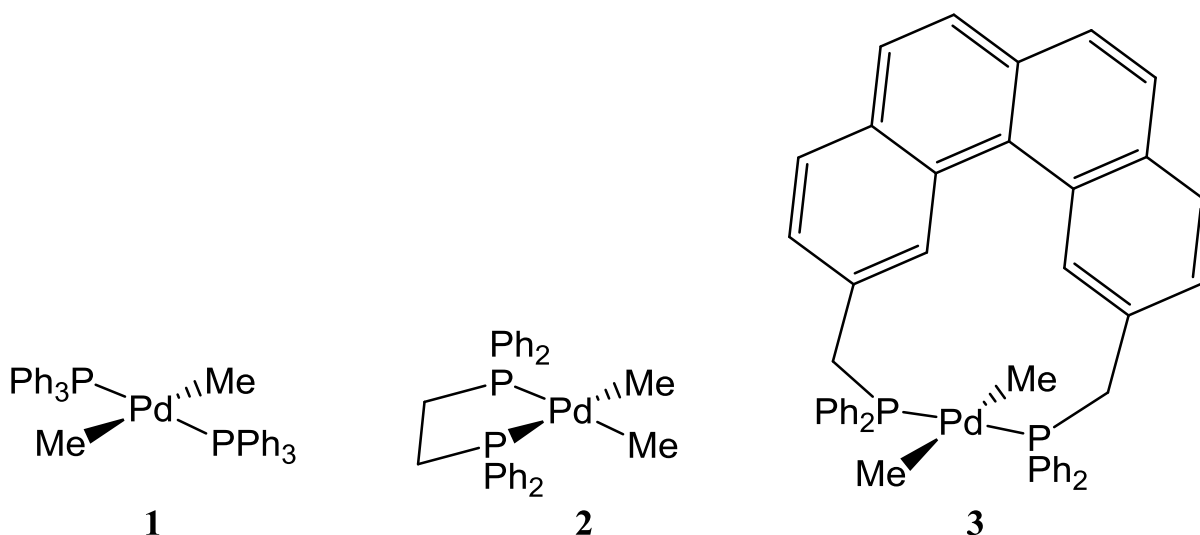
Если уходящие группы находятся в *транс*-положении друг к другу, то для реализации отщепления необходима предварительная изомеризация комплекса из *транс*- в *цис*-форму:



3. *Ассоциативный*. После присоединения какой-либо частицы к комплексу может образовываться пятикоординированный тригонально-бипирамидальный ассоциат, в котором протекает восстановительное отщепление. Такой вариант механизма характерен для комплексов Ni(II).

В некоторых комплексах, например, в $[\text{PdAr}(\text{Ntoly})_2(\text{PPh}_3)_2]$ отщепление может одновременно протекать по нескольким механизмам – по диссоциативному и недиссоциативному.

На скорость отщепления влияет множество факторов. Так, в комплексах с хелатирующими дифосфинами (комплекс 2) скорость реакции восстановительного отщепления в 100 раз ниже, чем для аналогичных комплексов с монодентатными фосфиновыми лигандами (комплекс 1). Скорость реакции замедляется ещё сильнее, если с металлом связан конформационно жесткий хелатирующий лиганд, такой как *transphos* (комплекс 3).



В комплексах с двумя алкильными заместителями, в которых при β -атоме углерода есть водород, часто протекает β -элиминирование, продуктами которого является алкен и алкилгидридный металлокомплекс.

Пример: В *цис*- $\text{Pd}(\text{Et})_2(\text{PPh}_3)_2$ протекает восстановительное отщепление с образованием бутана, а в *транс*-изомере этого комплекса радикалы удалены друг от друга, бутан не может отщепиться, протекает β -элиминирование с образованием этилена и этана.

Восстановительное отщепление с участием ацильных групп протекает легче, чем с участием алкильных радикалов.

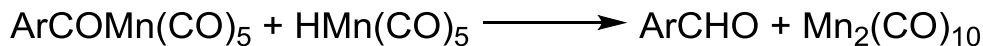
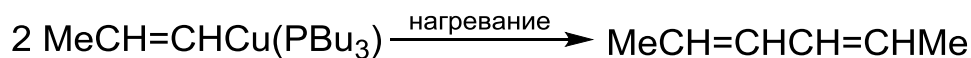
Пример: от циклопентадиенилдиметилкобальта(I) этан не отщепляется, но после связывания с металлом карбонильного лиганда может протекать его внедрение по связи металл-метил с образованием ацильного фрагмента, впоследствии может протекать отщепление ацетона:



При восстановительном отщеплении возможна генерация связи углерод-гетероатом (O, N, S, P).

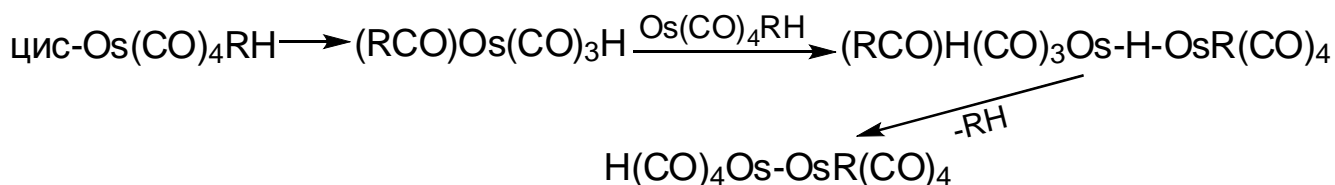
Биядерное восстановительное отщепление

Этот процесс характерен для металлов, две устойчивые степени окисления которых различаются на единицу:



Неожиданным является тот факт, что биядерный механизм реализуется и в комплексах, в которых возможно внутримолекулярное восстановительное отщепление.

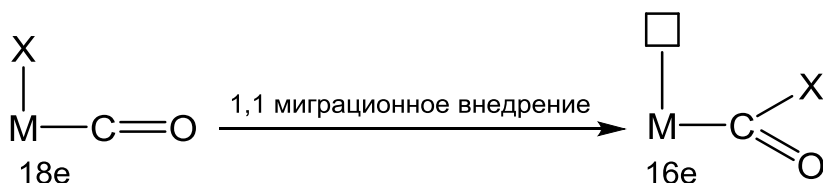
Пример: в комплексе $Os(CO)_4RH$ не происходит восстановительное отщепление, так как в этом случае образуется нестабильная частица $Os(CO)_4$, а осмий как элемент восьмой группы предпочитает сохранять пятикоординированное окружение. В реальности отщепление протекает следующим образом: на первой медленной стадии происходит миграционное внедрение карбонильного лиганда в связь осмий-алкил, образуется 16-электронный ацильный комплекс. Образовавшуюся координационную вакансию атакует связь $Os-H$ второго комплекса, от получившегося в результате этой атаки биядерного комплекса отщепляется альдегид. Вторым продуктом реакции является биядерный комплекс со связью $Os-Os$. В реакции преимущественно участвуют гидридные комплексы, поскольку гидрид-ион очень легко образует мостики:



Внедрение и элиминирование

Внедрение – процесс, в результате которого координированный лиганд $A=B$ внедряется в связь $M-X$ с образованием структуры $M-(AB)-X$, где ABX – новый лиганд, донор одного электрона. Есть два основных типа внедрения:

1. 1,1-внедрение – металл и лиганд X присоединяются к одному и тому же атому лиганда A=B. **Пример:**



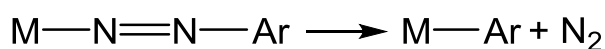
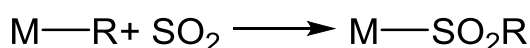
2. 1,2-внедрение – металл и лиганд X присоединяются к смежным атомам лиганда A=B. **Пример:**



Тип присоединения зависит от природы лиганда A=B. В общем случае η^1 -лиганды дают продукты 1,1-внедрения (**пример:** CO), а η^2 -лиганды дают продукты 1,2-внедрения (**пример:** C₂H₄). Из этого правила, однако, есть и исключение – SO₂ – единственный лиганд, который дает продукты и 1,1 и 1,2-внедрения, впрочем, он может координироваться как по η^1 , так и по η^2 -типу.

Необходимо помнить, что реакции внедрения обратимы реакциям элиминирования, но для большинства лигандов наблюдается только одно направление реакции, наиболее термодинамически выгодное.

Пример односторонних реакций:



Особенности реакций внедрения и элиминирования:

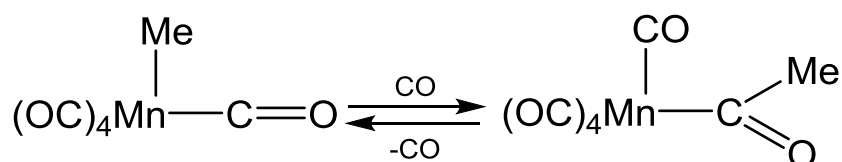
В ходе реакции один одноэлектронный и один двухэлектронный лиганд превращаются в один одноэлектронный лиганд, у атома металла появляется координационная вакансия, которую может заполнить двухэлектронный лиганд. В этом случае продукт внедрения фиксируется (химическая ловушка), и обратный процесс становится невозможен. Соответственно процесс элиминирования требует как наличия координационной вакансии, так и недостроенности валент-

ного слоя металла, поэтому 18-электронные комплексы подвергаются элиминированию лишь после предварительной диссоциации лиганда.

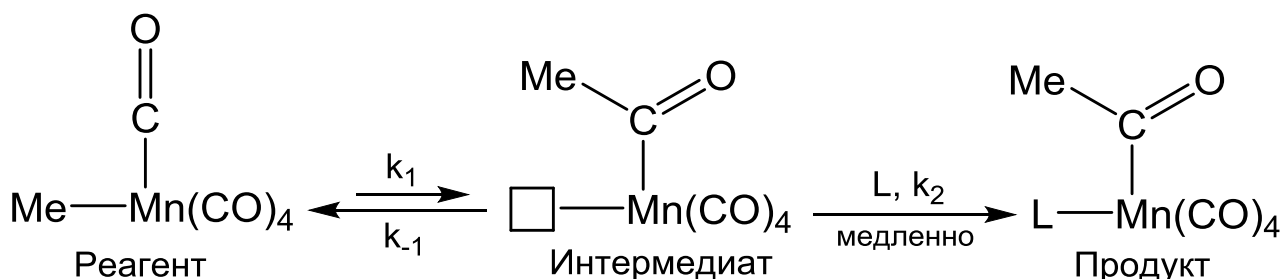
Внедрение требует *цис*-расположение одно- и двухэлектронных лигандов, а при элиминировании из одного одноэлектронного лиганда образуются одно- и двухэлектронный лиганд, *цис*-расположенные по отношению друг к другу. И в реакции внедрения, и в реакции элиминирования степень окисления металлов не меняется.

Реакции внедрения с участием CO

Карбонильный лиганд часто внедряется в связь метал-алкил с образованием метал-ацилов:



Механизм реакции внедрения хорошо изучен. В комплексах марганца алкильная группа реагента мигрирует к карбонилу с образованием ацильного интермедиата. Входящий лиганд L занимает координационную вакансию и фиксирует образовавшийся ацил:



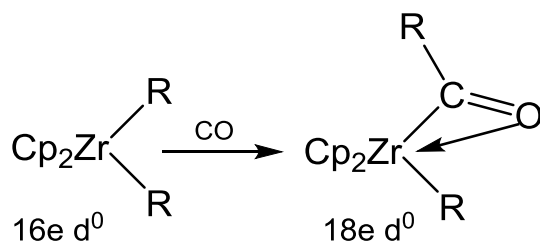
Кинетика реакции описывается уравнением:

$$W = \frac{k_1 \times k_2 \times [L] \times [\text{reagent}]}{k_{-1} + k_2[L]}$$

В процессе реакции сохраняется стереохимия алкильного углерода. В комплексах других металлов мигрирует не алкильный радикал, а карбонильная группа.

Факторы, влияющие на скорость реакции внедрения:

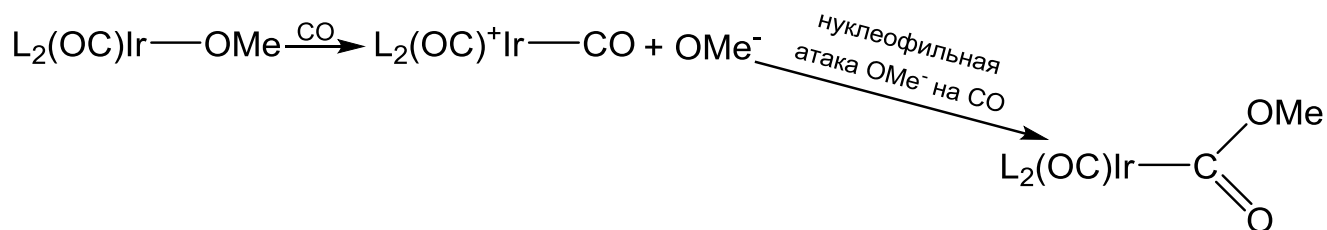
- Наличие стерических затруднений в комплексе повышает скорость реакции, так как образующийся лиганд имеет меньший стерический объем в сравнении с исходными лигандами.
- Кислоты Льюиса могут увеличить скорость реакции на восемь порядков. Они связываются с кислородом, тем самым, стабилизируя переходное состояние и препятствуя его распаду до исходных соединений.
- Реакция ускоряется в полярных растворителях.
- Окисление металла-комплексобразователя ускоряет скорость реакции внедрения, так как 17-электронные комплексы лабильнее 18-электронных. С потерей электронов также увеличивается электрофильность металла и происходит увеличение положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы, что, в свою очередь, облегчает процесс миграции алкильной группы. Окислить металл-комплексобразователь можно либо используя Ce(IV) , либо электрохимически. Можно также применять тритил-катион Ph_3C^+ , который превращается в тритил-радикал, который, в свою очередь, способен восстанавливать образовавшийся после внедрения комплекс вновь до 18-электронного состояния.
- Металлы начала переходного ряда сами являются кислотами Льюиса и способны связываться с кислородом карбонильного лиганда, поэтому в комплексах этих металлов внедрение протекает быстро:



Кажущееся внедрение

Алкоголяты металлов конца переходного ряда нестабильны, поэтому комплекс диссоциирует на ион алкоксила и катионный комплекс металла, в котором есть координационная вакансия для двух-электронного лиганда. Эту вакансию занимает карбонильный лиганд.

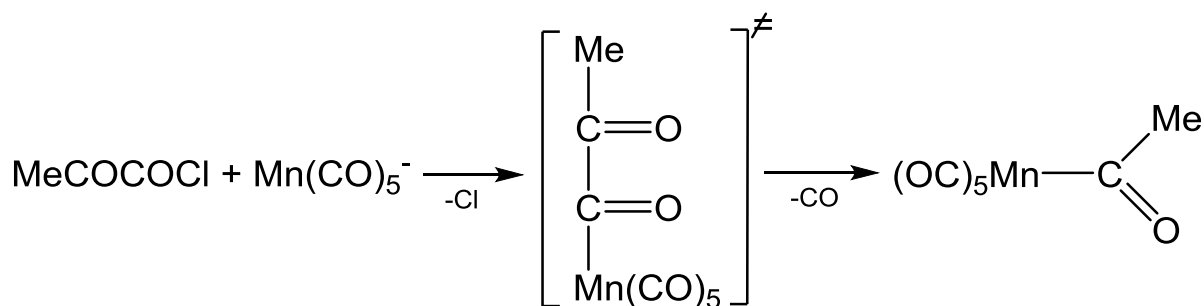
Положительный заряд металла активирует углерод карбонила к нуклеофильной атаке алкоксильной группой:



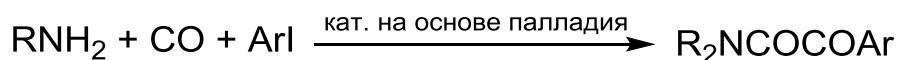
С помощью квантовохимических методов было показано, что возможно и прямое внедрение в связь М–О, в *транс*-[Pt(Me)(OMe)dppe], где карбонил внедряется непосредственно в связь Pt–OMe.

Двойное внедрение

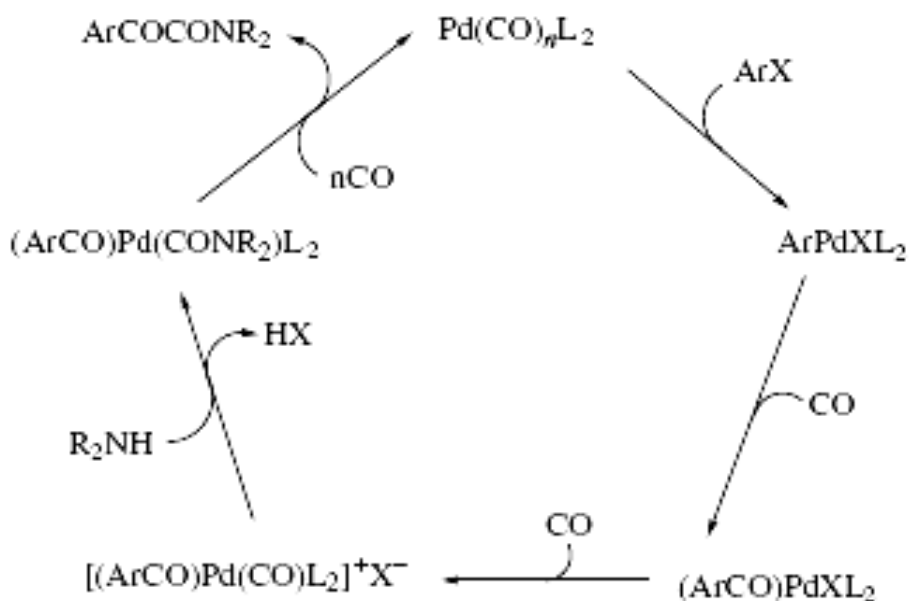
Карбонильные лиганды не способны к двойному внедрению. Даже при введении в координационную сферу металла лигандов, являющихся формальными продуктами двойного внедрения, лиганд легко теряет карбонильную группу, и образуется комплекс с продуктом формального однократного присоединения:



Впрочем, все же однажды удалось получить продукт, формально образующийся через двойное внедрение карбонильного лиганда:



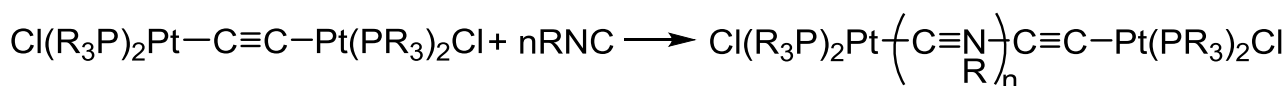
На самом деле реакция протекает по иному механизму: на первой стадии процесса происходит окислительное присоединение арилгалогенида, на следующей стадии карбонильный лиганд внедряется по связи палладий-арил с образованием фрагмента ArCO, далее к металлу присоединяются еще одна молекула CO, а к ней – амин, после чего отщепляется продукт реакции:



Реакции внедрения с участием изонитрилов

Изонитрилы очень легко внедряются в связи М–R и даже М–Н с образованием иминоацилов, η^1 -координированных либо с металлами начала переходного ряда, либо с кластерами металлов.

В отличие от монооксида углерода изонитрильные лиганды способны к множественному внедрению: при взаимодействии избытка алкилизонитрила с биядерным платиновым комплексом, содержащим мостиковый ацетиленовый лиганд, образуется полимер, в котором насчитывается до 100 изоцианидных фрагментов:

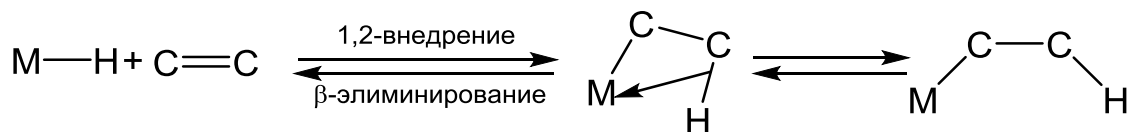


Внедрение с участием алкенов и алкинов

Внедрение с участием алкенов и алкинов представляет собой очень важный процесс, так как является ключевой стадией многих каталитических реакций. Как η^2 -лиганды, алкены дают продукты 1,2-внедрения. Зачастую эта реакция обратна β -элиминированию.

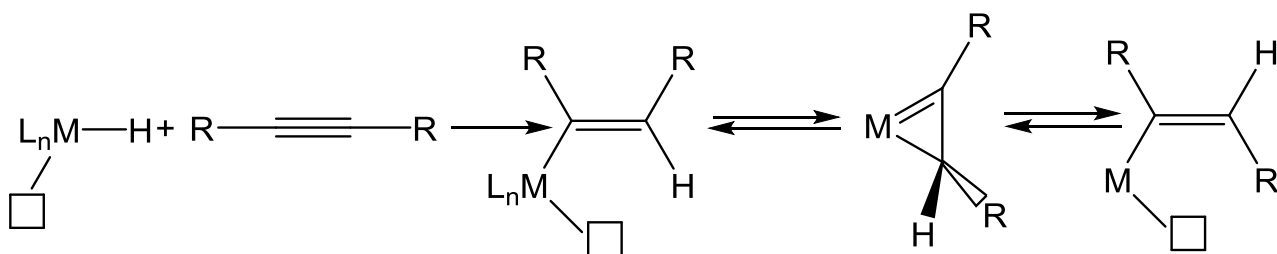
Реакции внедрения протекают в две стадии: на первой стадии получаются агостические комплексы, в некоторых случаях реакция

останавливается на этой стадии, классические продукты 1,2-внедрения получаются на следующей стадии:



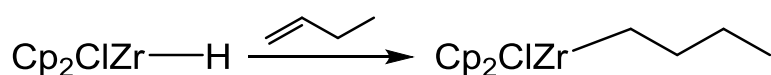
Положение равновесия реакций внедрения и элиминирования определяется термодинамикой каждой конкретной системы и зависит от свойств заместителей при двойной связи алкена. Для простых алкенов, таких как этилен, равновесие сильно сминуто влево, для алкенов с электроноакцепторными заместителями (F, Cl) образующийся алкил достаточно стабилен, и равновесие сильно смещено вправо, даже если у образующегося алкила есть β -водород.

Внедрение, как правило, протекает как *syn*-процесс с сохранением стереохимии обоих атомов углерода, но образующийся при внедрении металлкомплексов в кратную связь алкинов *цис*-виниловый комплекс может перегруппироваться в *транс*-комплекс через металциклопропановое кольцо при наличии у металла координационной вакансии:

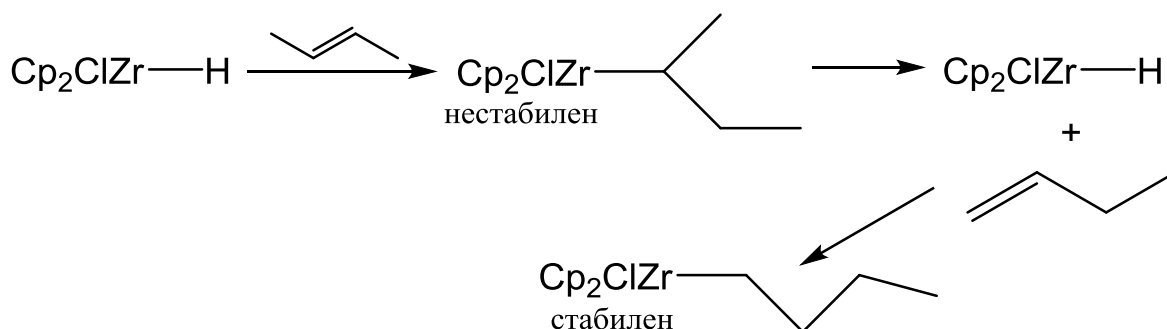


За счет перегруппировки можно также получить продукты *anti*-присоединения различных веществ общей формулой X-H (X = I, R₃Si) в тройную связь алкинов.

Необычным приемом модификации олефинов с использованием реакций внедрения является гидроциркулирование алкенов: так, терминальные алкены внедряются против правила Марковникова с образованием стабильного *n*-алкильного производного первичного радикала:



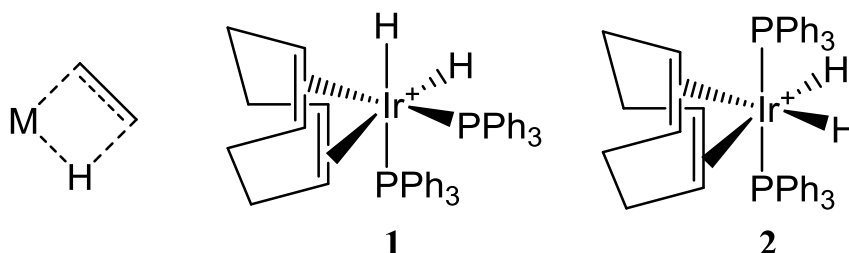
Интернальные алкены, такие как бутен-2, внедряются с образованием нестабильного алкила, связанного с металлом через вторичный атом углерода. Образующийся промежуточный аддукт подвергается β-элиминированию с образованием 1- и 2-бутенов. Эта реакция интересна тем, что терминальные алкены термодинамически менее стабильны, чем интернальные, поэтому их получение сопряжено с большими трудностями. Образующийся 1-бутен внедряется, формируя стабильное циркониевое производное, которое можно функционализировать по терминальному атому углерода:



Факторы, влияющие на скорость реакции

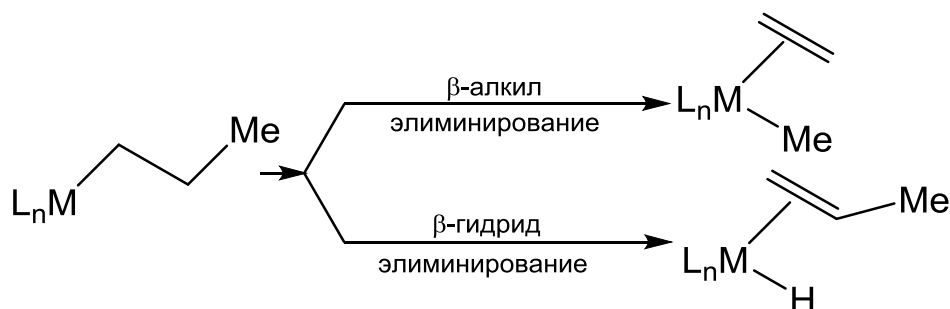
- Переходное состояние, как для реакции внедрения, так и для обратной ей реакции элиминирования, требует, чтобы система М–С–С–Н располагалась в одной плоскости. Если один из четырех атомов выводится из общей плоскости, то скорость реакции резко понижается.

Пример: в комплексе **1** скорость внутримолекулярного внедрения более чем в 40 раз превышает скорость внедрения в комплексе **2**, хотя в обоих случаях циклооктадиен находится в цис-положении к H, но в комплексе **2** оба водорода не находятся в одной плоскости с атомом Ir и углеродами связей C=C:

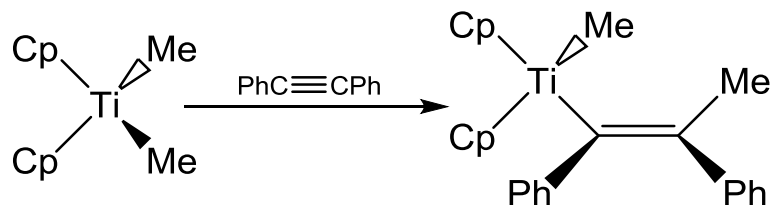


Конкуренция внедрения в связь М–Н с внедрением в связь М–R

Важность внедрения алкена в связь М–R определяется тем, что реакция полимеризации – это повторяющееся внедрение алкена в связь М–R. Достаточно необычным является то, что, несмотря на большую выгодность внедрения алкена в связь М–R по сравнению с внедрением в М–Н, на практике внедрение в последнюю достаточно обыденное явление, а примеров внедрения в связь М–R не так уж и много. Это обстоятельство объясняется тем, что энергия активации реакции внедрения алкена в связь М–Н на 6-10 ккал/моль меньше, чем в связь М–R, поэтому внедрение идет обычно по связи металл-водород, а элиминирование алкильных радикалов протекает с потерей водорода вторым атомом углерода, образуются алкен и гидридный металлокомплекс. Такое направление процесса элиминирования чаще всего является выгодным как термодинамически, так и кинетически.



Присутствие в алкене электронодонорных заместителей или переход от алкена к алкинам делает внедрение в связь М–R как термодинамически, так и кинетически возможным:



Как известно, внедрение алкенов в связь М–R происходит при использовании катализаторов Циглера-Натта, но одним из сокатализаторов являются органильные производные непереходных металлов.

Чередующееся внедрение СО и алкена

Ряд катионных комплексов палладия (*пример: [(phen)PdMe(CO)]*) способен катализировать сополимеризацию СО с алкенами. Образуется сополимер с регулярным чередованием структурных звеньев.



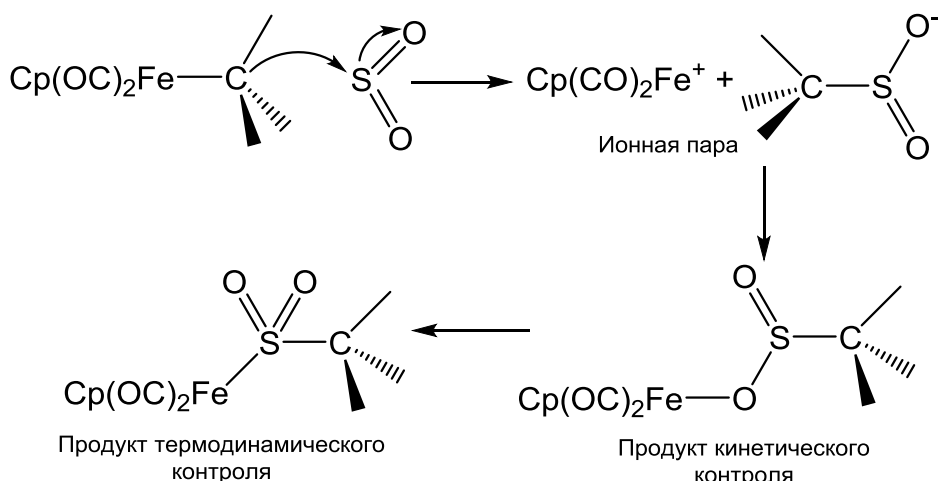
Реакция примечательна тем, что это превосходный пример чередующегося внедрения алкена и монооксида углерода. Двойное внедрение карбонила невозможно по термодинамическим причинам, а двойное внедрение алкена встречается очень редко из-за высокого сродства катализатора к карбонилу, и, следовательно, очень низкой скорости внедрения: в типичном случае скорость внедрения СО в 2000 раз больше скорости внедрения алкена.

Другие типы внедрения

Ранее упоминалось, что диоксид серы – единственный пример, когда один и тот же лиганд способен образовывать продукты 1,1- и 1,2-присоединения. Рассмотрим механизм его внедрения в связь металл-лиганд более подробно.

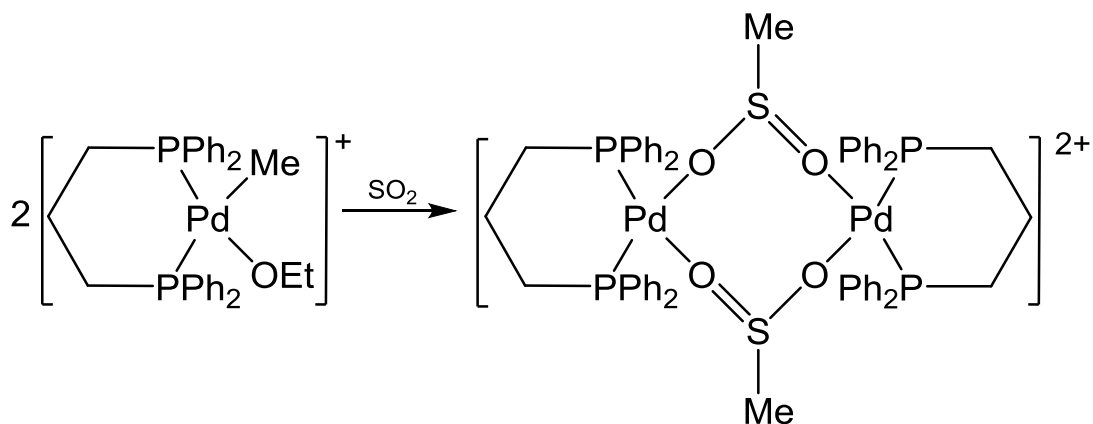
Диоксид серы – сильный электрофил с вакантной орбиталью на атоме S, поэтому он может атаковать даже комплексы металлов с заполненным валентным слоем. Было установлено, что на первой стадии происходит электрофильная атака SO₂ на α-атом углерода алкила, связанного с металлом. Атака совершается со стороны, противоположной оси связи М–С, образуется ион алкилсульфоната (RSO₂[–]), естественно при этом происходит обращение стереохимии α-атома углерода алкила. Отрицательный заряд получившегося аниона локализован на атоме кислорода, поэтому кинетический продукт рекомбинации ионов представляет собой О-сульфинатный комплекс. Продуктом термодинамического контроля будет S-сульфинатный комплекс, так как, в основном, переходные металлы относятся к мягким

элементам, а сера гораздо мягче кислорода. О-Продукт образуется в результате 1,2-, а S-продукт – 1,1-внедрения:

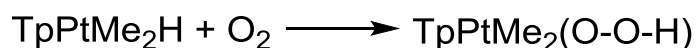


Скорость реакции закономерно падает по мере увеличения стерической загруженности алкила, или в том случае, когда заместители увеличивают электронную плотность на α -атоме углерода алкила. Реакция с хиральным комплексом (хирален атом металла или β -углерод алкила) показала, что «перекрестных» продуктов почти не образуется, из чего можно сделать выводы, что реакция протекает в клетке растворителя, а атом железа в катионном интермедиате сохраняет свою стереохимическую конфигурацию.

Диоксид серы оказался способен к формально ещё более сложному внедрению – происходит 1,2-внедрение диоксида серы по связи палладий-углерод, с одновременным замещением алкоксильного лиганда во втором комплексе на кислород диоксида серы:



Был также обнаружен редкий пример внедрения кислорода в связь М–Н:



Элиминирование

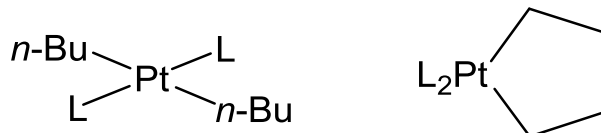
β-Элиминирование

Процесс элиминирования можно рассматривать как реакцию, обратную внедрению алкена в связь М–Н. Как уже отмечалось выше, для осуществления процесса элиминирования необходимо наличие двухэлектронной вакансии на металле и планарное расположение фрагмента М–С–С–Н. Интересным является то обстоятельство, что образующийся в результате β-элиминирования алкен способен вновь внедряться в связь металл-водород, и это может привести к изомеризации алкена или исходного алкила (подобное превращение обсуждалось в подразделе “внедрение с участием алкенов и алкинов”). Образовавшийся алкен редко остается координированным с металлом; он обычно замещается лигандом, диссоциировавшим на предварительной стадии.

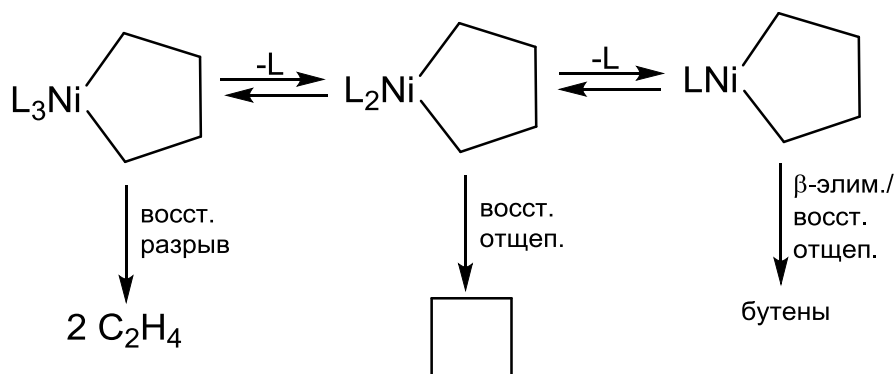
Факторы, влияющие на скорость и направление процесса:

- Из 18-электронных комплексов металлов на предварительной стадии уходит один из лигандов, поэтому добавление в реакционную смесь избытка свободного лиганда замедляет реакцию вследствие блокирования координационной вакансии на металле. Определить, является ли диссоциация лиганда скоростьюлимитирующей стадией, можно с помощью первичного изотопного эффекта.
- В комплексах металлов с 16 электронами координационная вакансия, как правило, легкодоступна, за исключением комплексов Pd(II) и особенно Pt(II), стремящихся избежать 18-электронного состояния. Так, было обнаружено, что *транс*-[PdL₂Et₂], где L – третичный фосфин, подвергается β-элиминированию через 18-электронное переходное состояние, но для плоскоквадратных платиновых комплексов общей формулой [PtL₂Bu₂], в которых у платины на *d*-подуровне восемь электронов, для β-элиминирования требуется предварительная диссоциация. Если алкил связан с ме-

таллом с двух концов (металлоцикл), то скорость β -элиминирования будет в 10000 раз ниже, чем скорость β -элиминирования такого же лиганда, но связанного с атомом металла через один углерод:



- В аналогичных никелевых комплексах в присутствии и в отсутствие фосфинов в зависимости от условий процесс элиминирования может протекать по одному из трех механизмов: 18-электронные комплексы подвергаются восстановительному разрыву связи цикла, 16-электронные претерпевают процесс окислительного отщепления с образованием циклоалканов, а в 14-электронных комплексах происходит процесс β -элиминирования и образуются алкены:



- Алкоксидные комплексы подвергаются β -элиминированию с образованием кетонов или альдегидов. Возможно также β -элиминирование амидов и аминов до иминов, скорость реакции невелика.

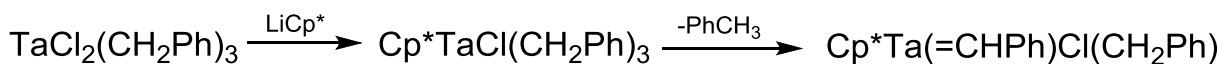
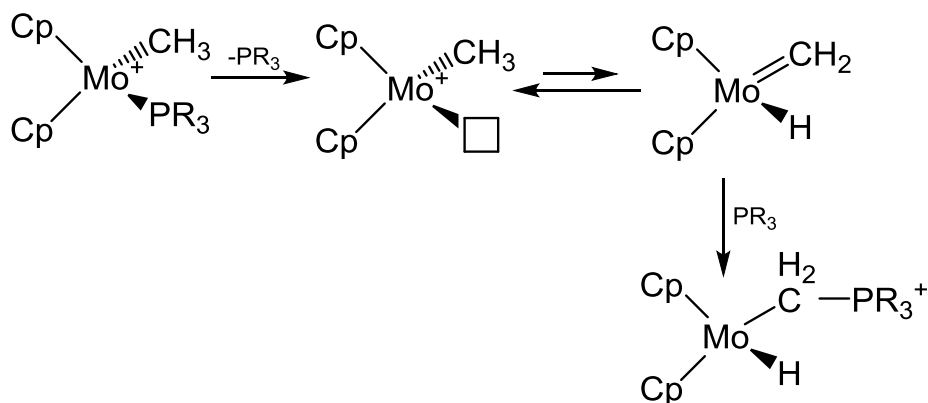
Другие типы элиминирования

Если в алкильном радикале нет атома водорода при β -углероде, может разрываться связь в α -, γ - или δ -положениях.

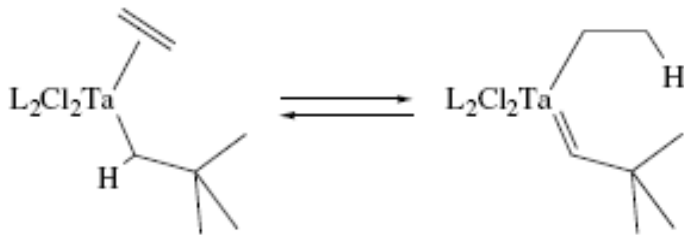
Простейший случай – метильная группа, в этом лиганде нет β -углерода с атомами водорода. Метильная группа может претерпевать

только α -элиминирование с образованием метиленидгидридного комплекса. Отличие этих процессов в том, что продукт β -элиминирования – алкен, стабильная молекула, способная диссоциировать из координационной сферы, а метилен – продукт α -элиминирования – очень нестабилен в свободном состоянии и не способен к диссоциации, кроме того метиленидгидридные комплексы также очень неустойчивы, поэтому зачастую они являются высоко реакционноспособными интермедиатами, но не конечными продуктами реакций.

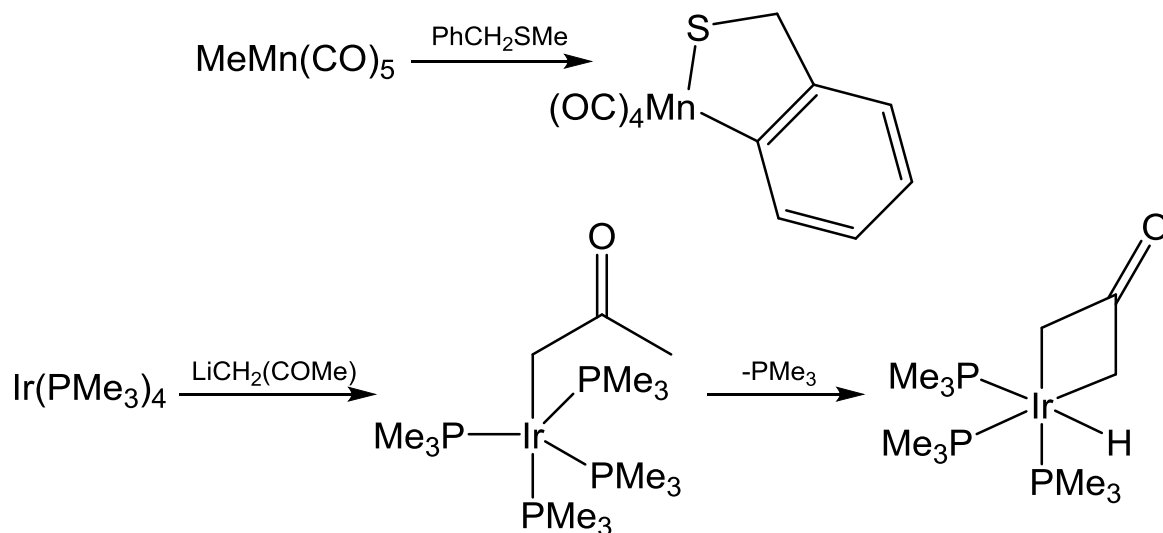
Изучение процесса α -элиминирования заместителей у атомов молибдена и тантала показало, что скорость α -элиминирования может быть в 10^6 раз выше скорости β -элиминирования. В некоторых случаях координационно-ненасыщенные метильные комплексы, по-видимому, находятся в равновесии с метиленигидридными комплексами, которые иногда «попадают» в химические ловушки:



Шроком был найден интересный случай сопряженного α - и β -элиминирования в комплексе тантала:



Есть целый ряд лигандов, в которых атомы водорода находятся не при α - и β -, а при более далеких атомах углерода. Они могут претерпевать элиминирование с образованием циклометаллических продуктов:



Эти примеры элиминирования могут быть рассмотрены как процесс окислительного присоединения связи C-H к металлу (впрочем, с такой же точки зрения можно рассматривать и реакции α - и β -элиминирования).

Неопентильные платиновые комплексы склонны к разрушению через γ -элиминирование, в отличие от α -элиминирования для комплексов тантала. Следовательно, реакция с платиновыми комплексами реализуется по отличному от реакции с комплексами тантала механизму.

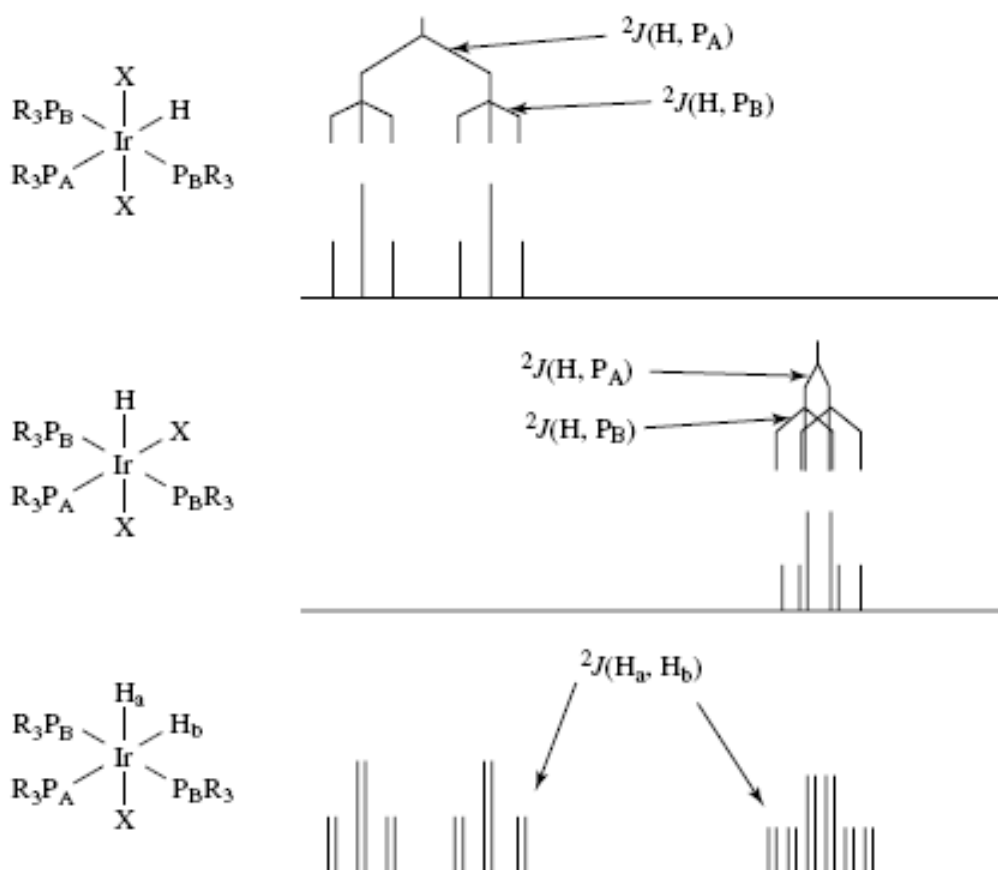
Глава 5. Физические методы исследования металлоорганических соединений

¹H ЯМР спектроскопия

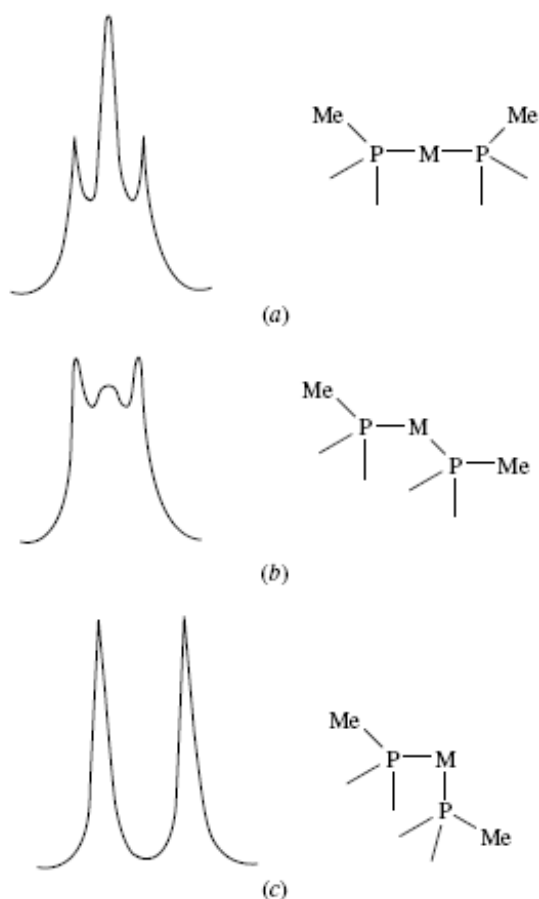
Как и для органических, для определения структуры металлоорганических соединений доступен набор самых разнообразных спектроскопических методов. Спектроскопия ¹H ЯМР оказывается, пожалуй, наиболее удобной для изучения гидридов переходных металлов, в которых гидридный водород резонирует в практически пустой области ПМР спектра (от 0 до –40 м.д.). Эта необычная область химических сдвигов обусловлена экранированием за счет *d*-электронов металла, наблюдаемые значения химических сдвигов мигрируют в область сильных полей при переходе к более высокой *dⁿ*-конфигурации.

Количество гидридных атомов водорода в металлокомплексе может быть определено с помощью интегрирования или, если в составе комплекса есть еще и фосфиновые лиганды, за счет анализа значений констант спин-спинового взаимодействия ²*J*_{PH}, наблюдаемых в спектре ³¹P ЯМР. Такое же расщепление может наблюдаться в ПМР спектре. При *транс*-ориентации гидридного лиганда и фосфина значение КССВ больше (90–160 Гц), чем для *цис*- (10–30 Гц), что может оказаться весьма полезным при определении стереохимии металлоорганической молекулы.

На рисунке приведены спектры некоторых октаэдрических гидридов иридия, демонстрирующие определение стереохимии металлоорганического соединения. Гидриды переходных металлов в 5-, 7-, 8-, и 9-координированном состоянии часто отличаются недостаточной жесткостью, способствующей быстрому протеканию реакций лигандного обмена внутри координационной сферы. Это приводит к усреднению сигналов в ЯМР спектрах, если лигандный обмен протекает быстрее временной шкалы ЯМР ($\sim 10^{-2}$ с).



ПМР спектроскопия алкилфосфинов, как, например, PMe_3 или PMe_2Ph , также позволяет получить существенную информацию о стереохимии комплексов. Если два таких фосфиновых лиганда находятся в *цис*-положении, они ведут себя независимо, и мы обычно наблюдаем дублет сигнала метильных групп за счет расщепления метильных протонов атомом фосфора. Если фосфиновые лиганды находятся в *транс*-положении, КССВ фосфор-фосфор становится настолько значительной, что это оказывает влияние на спектральную картину ПМР спектра. В этом случае вместо простого дублета наблюдается искаженный триплет с уширенным центральным сигналом. Этот эффект называют эффектом *виртуального расщепления*.



Химические сдвиги

При отнесении химических сдвигов в ЯМР спектрах классических органических соединений можно уверенно опираться на табличные значения, характеристичные для атомов водорода в определенном химическом окружении. При использовании ПМР спектроскопии для определения структур металлоорганических соединений следует проявлять осторожность, так как сигналы атомов водорода при вхождении молекулы в координационную сферу могут проявляться в очень широком диапазоне.

Например, винильные протоны координированного алкена могут иметь значения химических сдвигов от 2 до 5 м.д. (5-7 м.д. в свободном алкене). Если структура π -комплекса ближе к металлоциклопропановой граничной структуре, химические сдвиги смещаются в область высоких полей; в принципе, их значение может достигать значений, характерных для метиленовых протонов циклопропана. При увеличении вклада дативного взаимодействия непредельного лиганда

с металлоцентром значения химических сдвигов приближаются к величинам, характерным для свободных олефинов.

Значения химических сдвигов резонансных сигналов гидридных атомов водорода еще гораздо более разнообразны. В комплексах Ir(III) химический сдвиг протона Ir–H сильно зависит от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении и может принимать значения от -10 м.д. (для лигандов с сильным транс-эффектом – например, гидридный лиганд) до -40 м.д. (для лигандов со слабым транс-эффектом – например, вода). Более точными в данном случае оказываются структурные отнесения, основанные на величине КССВ, хотя значения химических сдвигов также могут давать ценную информацию при условии корректного отнесения. В общем случае можно отметить, что протоны, принадлежащие углероду, непосредственно связанному с металлом σ -связью, смещаются в слабые поля примерно на 1–4 м.д., более удаленные от металла протоны обычно демонстрируют малое смещение химического сдвига (не более 0.5 м.д.).

³¹P ЯМР спектроскопия

ЯМР спектроскопия на ядрах фосфора-31 очень полезна для изучения металлоорганических соединений с фосфиновыми лигандами. Обычно для упрощения вида спектры регистрируют с подавлением спин-спиновых взаимодействий $^1\text{H}-^{31}\text{P}$. Исключение представляют случаи спектрального изучения гидридных комплексов типа $\text{H}_n\text{M}(\text{PR}_3)_m$. Для таких соединений резонансный сигнал фосфора проявляется в виде мультиплета $n + 1$. Например, лишь таким способом можно идентифицировать $\text{MoH}_6(\text{PR}_3)_3$, выделение которого в чистом виде обычно сопряжено с рядом трудностей.

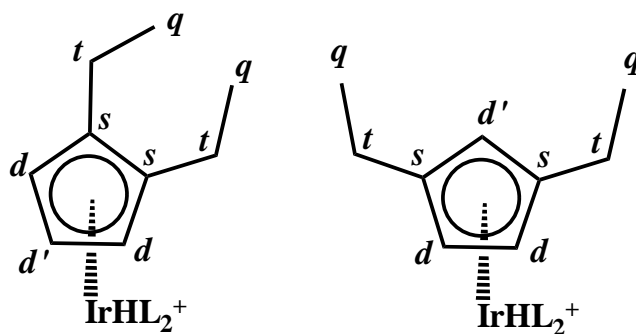
Обычно различные типы фосфорсодержащих лигандов демонстрируют серьезные различия в значениях химических сдвигов, что позволяет, например, легко отличить фосфиты от фосфинов. Свободные и координированные с металлом фосфорсодержащие лиганды также обычно отличаются значением химических сдвигов. Отмечено,

что если при хелатировании лиганда металлом образуется четырех-, пяти- или шестичленный фосфаметаллоцикл, сдвиг фосфора хелатирующего лиганда будет отличаться примерно на -50, +35, и -15 м.д. относительно сигнала свободного лиганда. Причина такого смещения сигнала пока еще не выяснена; возможно, смещение является результатом изменения степени гибридизации фосфора в результате изменения значений валентных углов, определяемых размерами цикла. Такая особенность ЯМР ^{31}P спектроскопии координационных соединений оказывается очень удобной для детектирования комплексов с циклометаллированными фосфинами и монодентатными дифосфинами. Обоим классам этих соединений весьма сложно приписать правильную структуру каким-либо иным способом, за исключением РСА.

^{13}C ЯМР спектроскопия

Хотя изотоп ^{13}C составляет только 1% в природной изотопной смеси, для большинства металлоорганических соединений существует возможность получения качественного ^{13}C ЯМР спектра за сравнительно небольшой отрезок времени.

Разумным бывает регистрация такого спектра как с подавлением, так и без подавления спин-спинового взаимодействия $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ – это позволяет определить число атомов водорода, связанных с каждым атомом углерода (в спектре ЯМР ^{13}C CH_3 дает квартет, CH_2 – триплет, а CH – дуплет). Часто именно спектр ^{13}C ЯМР позволяет определить структуру комплекса, особенно в тех случаях, когда спектр ПМР достаточно сложен для расшифровки. Например, приведенные ниже структуры, получаемые только в виде неразделимой смеси, могут быть определены только таким способом.



Каждый комплекс демонстрирует два квартета, два триплета, два дублета и синглет, отнесение которых приведено на схеме.

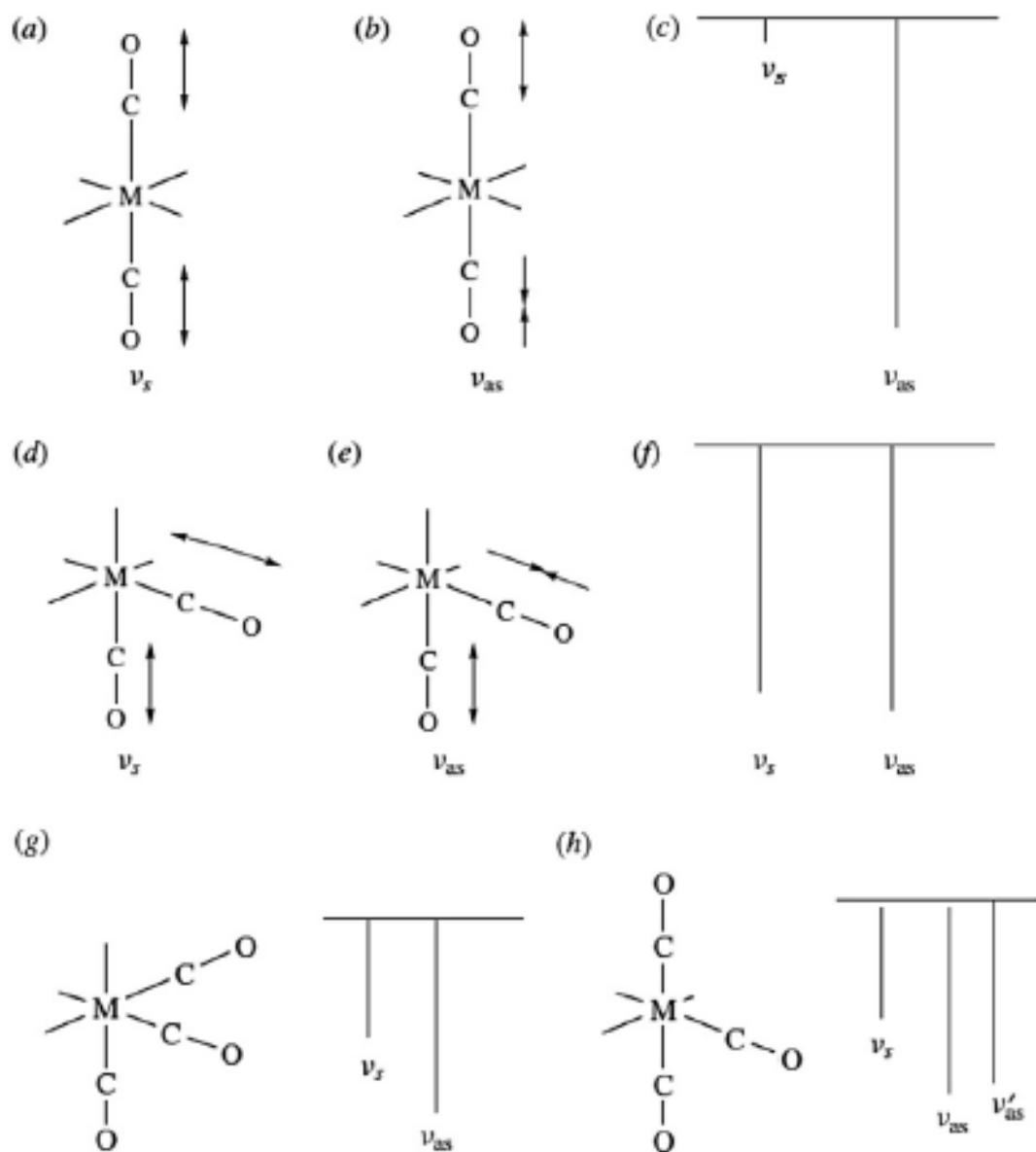
Сигналы многих групп можно обнаружить в характерных областях: алкилы от -40 до +20 м.д., π -связанные алкены, арены и производные циклопентадиенил-аниона – от +40 до +120 м.д., карбонильные лиганды в районе 150-220 м.д (терминальные) и 230-290 м.д. (мостиковые), карбены – в области 200-400 м.д.

Релаксация ядра ^{13}C (особенно в карбонильных лигандах) происходит медленно, что в ряде случаев создает трудности в наблюдении релаксационных процессов.

ИК спектроскопия

ИК спектроскопия металлоорганических соединений оказывается особенно полезной для определения структуры карбонильных комплексов благодаря тому, что колебания $\text{C}=\text{O}$ координированных с металлоцентром молекул монооксида углерода проявляются в диапазоне $1700\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, области, обычно свободной от колебаний других лигандов.

Интенсивность таких колебаний весьма значительна из-за того, что поляризация CO при связывании с металлом вызывает существенные изменения в дипольном моменте связи углерод-кислород.



Число и относительная интенсивность колебаний $C=O$ в ди- и трикарбонильных комплексах.

В комплексах, содержащих в координационной сфере более одной молекулы CO , колебания карбонильных лигандов чаще всего согласованы, частоты и относительные интенсивности сигналов CO в спектре ИК определяются симметрией металлокарбонильного координационного узла (рис. 1).

Простейшим примером являются октаэдрические дикарбонильные комплексы, которые могут обладать *цис*- или *транс*-конфигурацией. Карбонильные лиганды в *транс*-положении друг к другу могут испытывать колебания в фазе в том случае, если макси-

мальное удлинение связей СО происходит одновременно (рис. 1-а), или в противофазе (рис. 1-б). В последнем случае максимальное удлинение связи СО одного из лигандов совпадает с максимальным сжатием связи СО другого лиганда.

Симметричные колебания, или колебания в фазе ν_s , характеризуются более высокой частотой и меньшей интенсивностью. Асимметричные колебания, или колебания в противофазе ν_{as} , отличаются большей интенсивностью и меньшей частотой. В спектре дикарбонильного комплекса с *цис*-расположением лигандов СО наблюдается две полосы – интенсивная с меньшей энергией колебания и слабая полоса в области более высоких частот (рис. 1-с).

Спектральная картина *цис*-СО лигандов дикарбонильного комплекса также представлена двумя полосами, интенсивность которых, однако, практически одинакова (рис. 1-ф).

Октаэдрические трикарбонильные комплексы могут быть фациальными [facial (*fac*)] (рис. 1-г) или меридональными [meridional (*mer*)] (рис. 1-х). Колебания связей СО более симметричных *fac*-трикарбонильных производных вырождаются, проявляясь в ИК спектрах, как правило, в виде двух колебаний ν_s и ν_{as} (рис. 1-г). Менее симметричные *mer*-трикарбонильные производные демонстрируют три полосы, соответствующие карбонильным лигандам – одно симметричное ν_s и два антисимметричных колебания ν_{as} и $\nu_{as'}$ (рис. 1-х).

Таким образом, анализ частот и относительных интенсивностей колебаний СО карбонильных лигандов в спектрах ИК металлоорганических соединений позволяет практически безошибочно определить не только число связанных с металлом молекул монооксида углерода, но и предсказать геометрическую конфигурацию моноядерного карбонильного комплекса.

Глава 6. Общие вопросы катализа

Катализатор представляет собой соединение, ускоряющее химическую реакцию (в ряде случаев реакция может и не протекать в отсутствие катализатора). Катализатор добавляют к реакционной смеси в количествах, значительно меньших, чем количества реагентов (как правило, от 10^{-6} до 10^{-1} доли). Теоретически, катализатор не расходуется в реакции и его строение не меняется до её завершения.

Катализатор не влияет на термодинамические параметры катализируемой реакции, то есть введение катализатора не может помочь в осуществлении реакций, отличающихся значительной экзоэргичностью. С другой стороны, катализатор влияет на координату реакции, то есть влияет на ее кинетические параметры, формируя новые переходные состояния, барьер активации для которых гораздо меньше.

Важными параметрами эффективности катализатора являются частота обращения каталитического цикла (*turnover frequency* – *TOF*, количество каталитических циклов, которое может выполнить один моль катализатора в единицу времени) и число оборотов (*turnover number* *TON* – общее количество каталитических циклов на 1 моль катализатора до его полной дезактивации).

Существуют следующие типы катализа:

- **Кислотный и основной катализ**, чаще всего применяется в «классической» органической химии (этерификация и гидролиз сложных эфиров и т.д.), однако в ряде случаев примеры кислотного и основного катализа можно встретить и для гомогенного катализа комплексами переходных металлов.
- **Электрокатализ** – катализ с переносом электронов или катализ с переносом ионов, в обоих случаях реализующие цепной механизм реакции.
- **Фотокатализ** – реакция индуцируется облучением или фотокатализатором, который также называется фотосенсибилизатором. В обоих случаях для протекания реакции необходимо «стехиомет-

рическое» количество фотонов. Например, при фоторасщеплении воды возбуждение видимым светом окрашенного фотокатализатора, такого как $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, позволяет высвободить энергию, необходимую для расщепления воды, в результате реакции возбужденной электромагнитной волной формой катализатора и водой.

- **Окислительно-восстановительный катализ:** катализ реакций окисления или восстановления. Может быть реализован как в гомогенных (реагенты, фотохимия), так и в гетерогенных условиях (электрохимия) в присутствии органических, неорганических или металлоорганических катализаторов. Сам катализ может протекать как во внешней сфере комплекса (катализатор активирует субстрат, не координируя его с каталитически активным центром), так и в его внутренней сфере (субстрат активируется за счёт связывания с каталитически активным центром).
- **Гомогенный катализ:** все участники реакции, включая катализатор, растворены в жидкой фазе. Преимуществом является высокая активность и селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов, а также то обстоятельство, что жидкая фаза легко позволяет исследовать каталитический процесс с помощью различных спектральных методов и устанавливать механизм, что, в свою очередь, позволяет оптимизировать хемо-, регио- и стереоселективность катализатора. Неудобством является сложность (в ряде случаев – невозможность) отделения катализатора от реакционной смеси по завершению реакции. Это обстоятельство обуславливает экономические и экологические проблемы, связанные с применением гомогенных металлокомплексных катализаторов.
- **Гетерогенный катализ:** катализатор нерастворим в реакционной смеси и может быть легко отделен от реакционной смеси после завершения реакции. Ещё одним преимуществом гетерогенных катализаторов является то, что они сохраняют активность при нагревании до температур, более высоких, чем выдерживают гомогенные катализаторы. Это их свойство позволяет осуществлять реак-

ции, протекающие с большим активационным барьером, не проводя специальную настройку свойств катализатора (разработанный Габером синтез аммиака, селективное окисление метана до метанола, восстановление CO). Это преимущество обуславливает интенсивное применение гетерогенных катализаторов в промышленности. Главная проблема гетерогенных катализаторов – низкая селективность, которую в наше время пытаются решать, разрабатывая наноразмерные катализаторы или прививая селективные металлоорганические катализаторы к поверхности твердого носителя.

- **Закрепленный катализ:** гомогенный катализатор иммобилизуют на носителе, чтобы скомбинировать преимущества эффективности и селективности гомогенных катализаторов и легкость отделения от реакционной смеси катализаторов гетерогенных. Носитель может быть органическим (полистирол) или неорганическим (оксиды кремния, алюминия). Очевидно, что без модификации нельзя переносить условия гомогенной каталитической реакции на закрепленный катализ, новая система даже при условии применения хорошо зарекомендовавшего катализатора требует дополнительного изучения и корректировки условий реакции. Ещё одной проблемой является медленная утечка закрепленного вещества с носителя в реакционную смесь.
- **Металлодендримерный катализ:** катализатор закреплен внутри или на периферии дендримеров, это позволяет осуществлять каталитические превращения в режиме гомогенного катализа, однако дендримерные катализаторы можно легко отделить от реакционной смеси осаждением, фильтрованием через специальные мембраны или центрифугированием. Металлодендримерный катализ является сравнительно новой областью, однако он уже применяется для ускорения многих реакций, включая и процессы асимметрического синтеза.

- **Межфазный катализ:** металлокомплексный катализатор чаще всего бывает растворен в воде за счет гидрофильных групп, входящих в состав лиганда или лигандов, катализ происходит на границе раздела фаз вода/органическая фаза. Продукт реакции накапливается в органической фазе, которая после окончания реакции отделяется от содержащего катализатор водного раствора с помощью декантации или отстаиванием.
- **Ферментативный катализ:** катализ биологически активными катализаторами – ферментами, реже нуклеозимами (нуклеиновыми кислотами, проявляющими каталитическую активность). Это наиболее эффективный и наиболее селективный тип катализа, однако из-за трудностей в установлении строения каталитически активного центра фермента наиболее сложен в практическом использовании. Механизм действия некоторых ферментов, например цитохрома P450, изучен достаточно полно. Моделирование действия биологических катализаторов с применением неорганических или металлоорганических соединений относится к направлению **биомиметического катализа**. Актуальным направлением развития ферментативного катализа в настоящее время является и генетическая модификация организмов, позволяющая им вырабатывать «неприродные» ферменты, способные ускорять реакции, не типичные для живой клетки.

Подводя итог краткому перечислению типов катализа, можно подчеркнуть, что разработка новых катализаторов, в присутствии которых можно было бы осуществлять эффективные и селективные трансформации органических веществ, без труда отделяя их от реакционной смеси и используя многократно, является ключевой задачей ученых XXI века. Каталитические процессы успешно решают задачи «зеленой химии», основные 12 принципов которой можно описать следующим образом:

1. Предотвращение образования отходов;
2. Атомная экономия;

3. Использование и образование как можно меньшего количества токсичных веществ;
4. Минимизация токсичности практически используемых веществ;
5. Применение менее опасных растворителей и дополнительных веществ;
6. Экономия энергии;
7. Использование возобновляемых источников;
8. Сокращение стадий получения веществ;
9. Предпочтение каталитических процессов стехиометрическим;
10. Создание (био)деградируемых материалов;
11. Предотвращающий загрязнение окружающей среды мониторинг производства в режиме реального времени;
12. Использование безопасных химических процессов для предотвращения несчастных случаев.

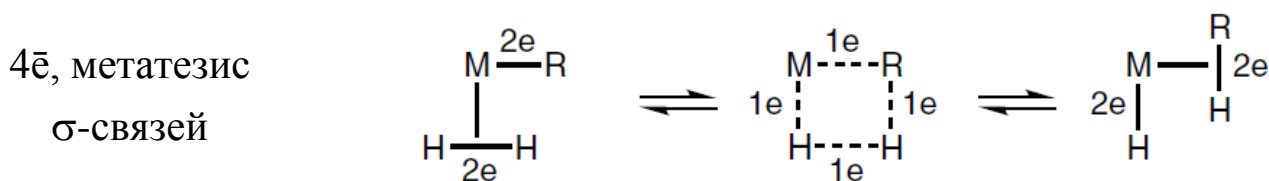
Так как последующие разделы этого пособия будут главным образом посвящены превращениям, протекающим в условиях гомогенного металлокомплексного катализа координационными и металлоорганическими производными переходных металлов, обозначим основные принципы, которые лежат в основе этих процессов:

- Каталитически активные частицы должны быть координационно ненасыщены, то есть они должны представлять собой 16- или даже 14-электронные комплексы, способные к координации субстрата. В ряде случаев в координационной сфере металла могут содержаться молекулы растворителя или слабокоординирующиеся лиганды, которые могут быть легко замещены активируемыми субстратами. Объемные фосфины, например трифенилфосфин, легко диссоциируют из координационной сферы, представляя собой «латентную координационную вакансию». Наиболее перспективными с точки зрения каталитической активности являются благородные металлы 8, 9 и 10 групп, легко образующие 16-электронные комплексы.

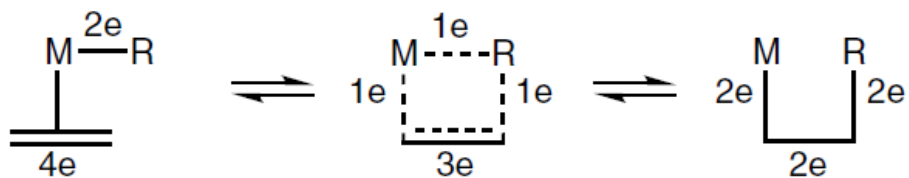
- В каталитических циклах чаще всего участвуют 16- и 18-электронные комплексы.
- Роль лигандов, которые прочно координируются с металлом (вспомогательных лигандов, «лигандов-свидетелей»), заключается в предотвращении осаждения катализатора и создании правильного стереоэлектронного баланса комплекса (электронная плотность на металлоцентре, стерический эффект, транс-эффект, стереохимия комплекса). Эти лиганды способствуют быстрому и селективному (в ряде случаев специфичному) протеканию каталитического процесса.
- Каталитические циклы принято изображать так, как показано на схеме ниже. Одна из стадий каталитического цикла, протекающая медленнее остальных, является скоростьюопределяющей (лимитирующей):



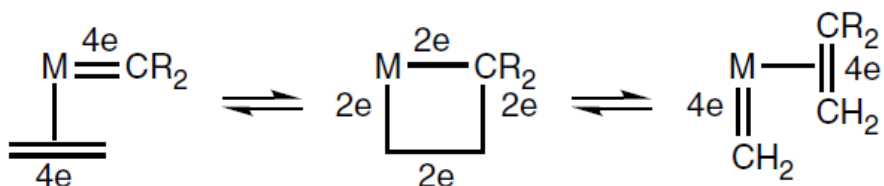
Некоторые типичные для каталитических схем реакции простых и кратных связей металл-углерод, в результате которых образуются четырехчленные металлоциклы, схематично (в представлении, принятом с работ Шовена) представлены ниже:



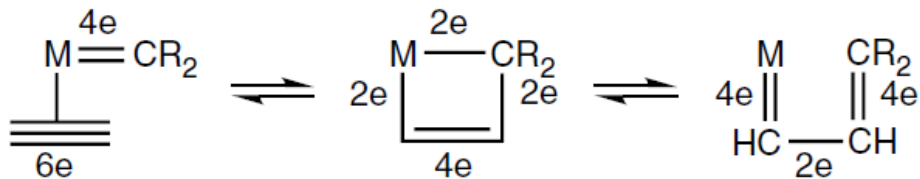
6ē, внедрение
олефинов



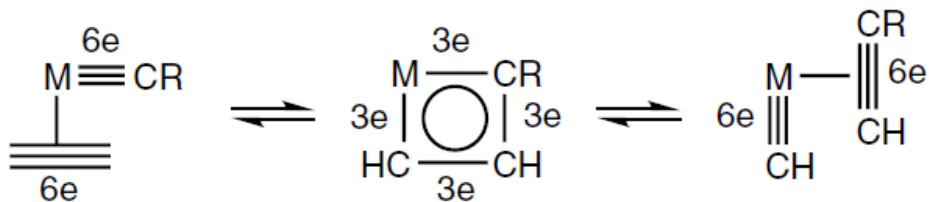
8ē, метатезис
олефинов



10ē, полимеризация алкинов



12ē, метатезис
алкинов



Глава 7. Катализируемое переходными металлами гидрирование и элемент-гидрирование кратных связей

Внедрение олефинов в связь М-Н является важным процессом, поскольку представляет собой не только стадию гидрирования олефинов или получения их производных, функционализированных другими элементами, но и присутствует в ряде механизмов олигомеризации или полимеризации соединений с кратной связью. В этом процессе принимают участие не только комплексы переходных металлов, но и металлов главных подгрупп (обладающие свойствами Льюисовских кислот производные металлов 13-й группы), лантаноидов и актиноидов. Например, AlEt_3 представляет собой хороший инициатор полимеризации олефинов. Взаимодействие алкенов с М-Н можно описать следующей схемой:



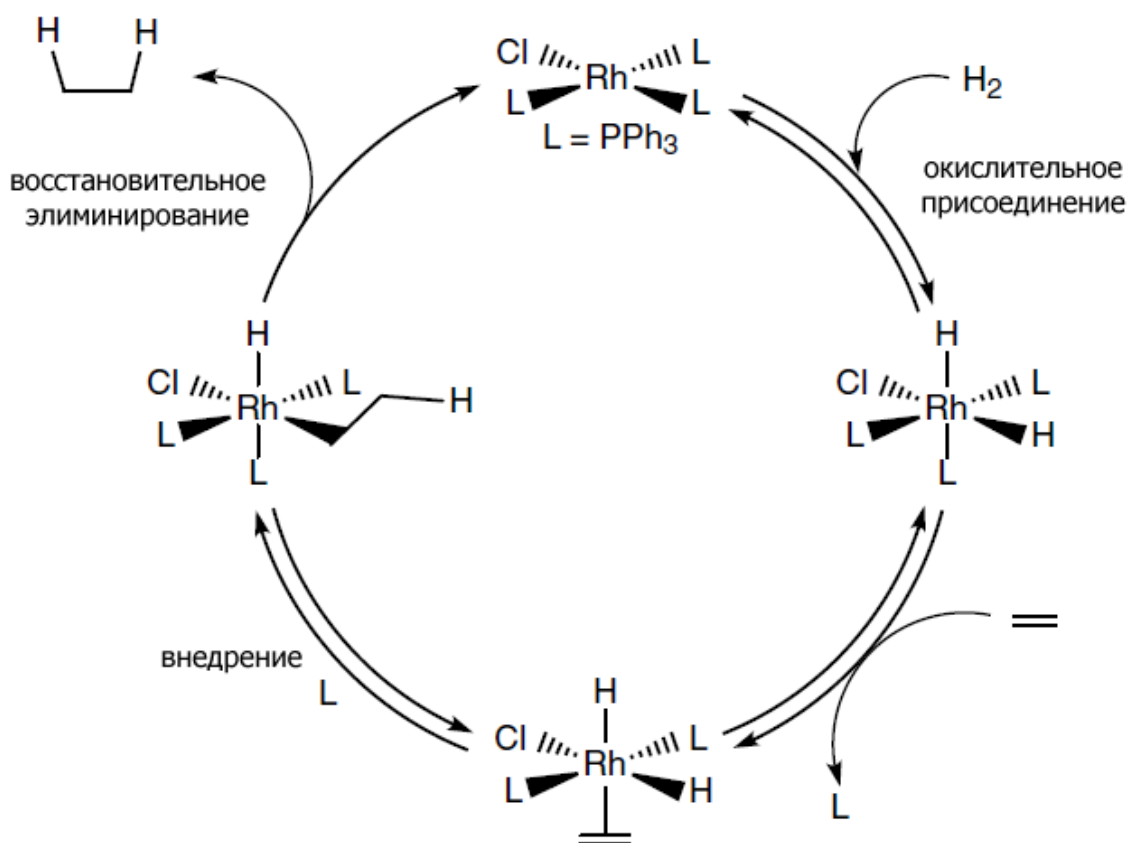
Если элемент E не проявляет свойства кислоты Льюиса, позволяющие ему координироваться с кратной связью олефина за счет своей координационной вакансии, реакция внедрения невозможна без катализатора.

Гидрирование олефинов

Гидрирование олефинов может катализироваться большим количеством комплексов переходных металлов. Все известные к настоящему времени механизмы каталитического гидрирования включают в себя формирование металлгидридных частиц. Четыре способа образования металлгидридов соответствуют четырем механизмам каталитического гидрирования олефинов. Два механизма включают стадию окислительного присоединения – в одном случае моноядерного, а в

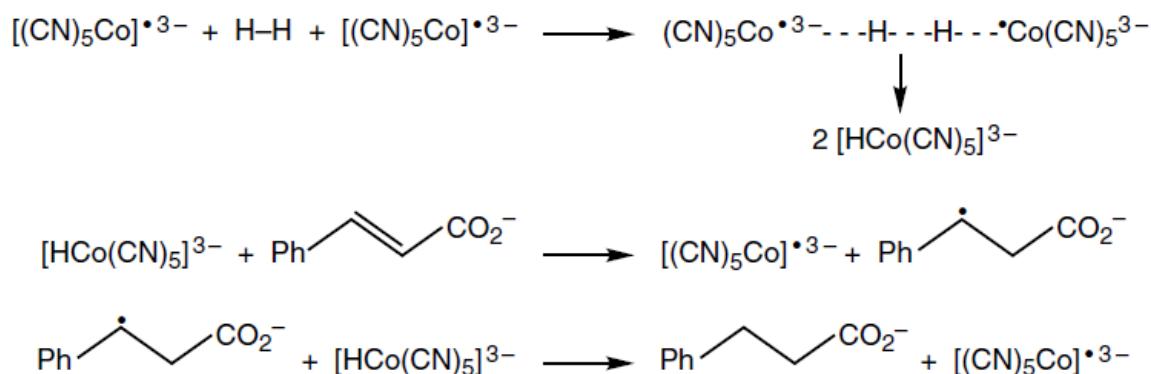
другом биядерного, в ходе реализации двух других образуется комплекс молекулярного водорода, который подвергается гомо- или гетеролитическому метатезису σ -связей.

Наиболее распространено каталитическое гидрирование олефинов, в ходе которого происходит окислительное присоединение водорода к металлоцентру. Катализатором этого процесса является катализатор Уилкинсона $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, активность которого в процессах гидрирования была обнаружена еще в 1964 году, или его модификации. Этот механизм гидрирования включает три обратимых стадии – окислительное присоединение водорода, замещение фосфинового лиганда, находящегося в *транс*-положении к гидриду (он лабилизован на счет транс-влияния гидрида), олефином и внедрение кратной связи в связь М–Н. Последнюю стадию – восстановительное элиминирование продукта присоединения – можно считать необратимой.

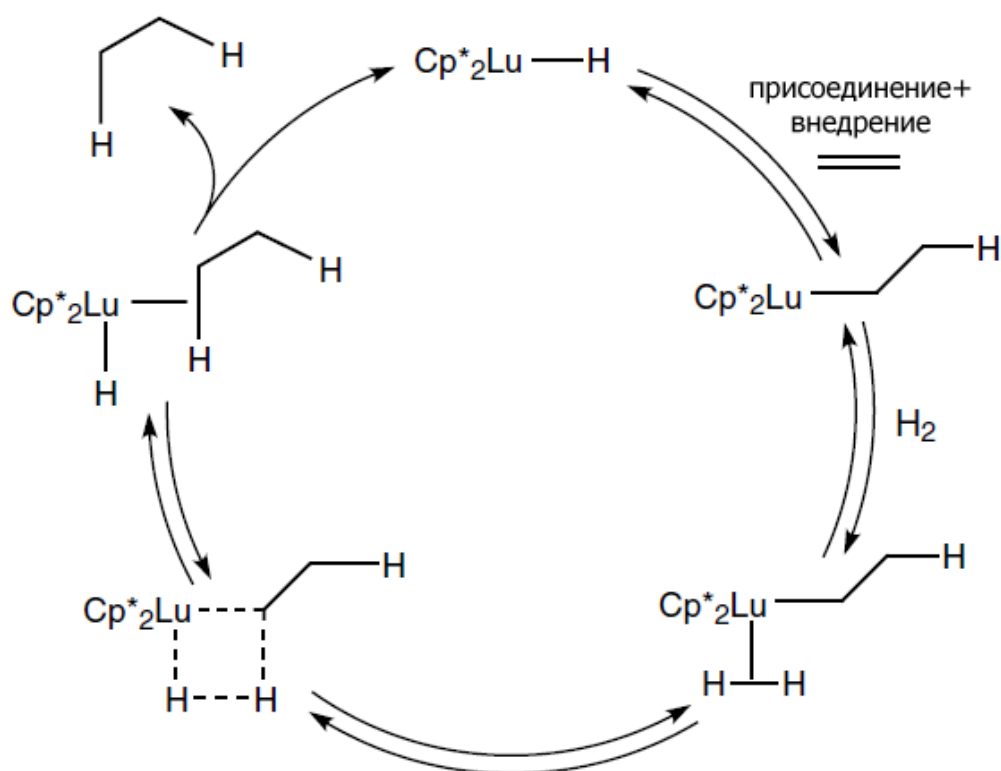


Биядерное окислительное присоединение водорода встречается реже, хотя эта каталитическая система и была обнаружена ранее процесса гидрирования по Уилкинсону. В 1942 году Игуси с соавторами

обнаружил процесс гидрирования, катализируемый 17-электронным кобальтовым центром $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$. Кобальтсодержащий анион служит резервуаром для атомов водорода, каждый из которых связывается с одним атомом кобальта, образуя 18-электронный комплекс $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$, передающий водород на олефин. Промежуточно образующийся радикал должен обладать достаточной устойчивостью, что предъявляет дополнительные требования к строению алкена.

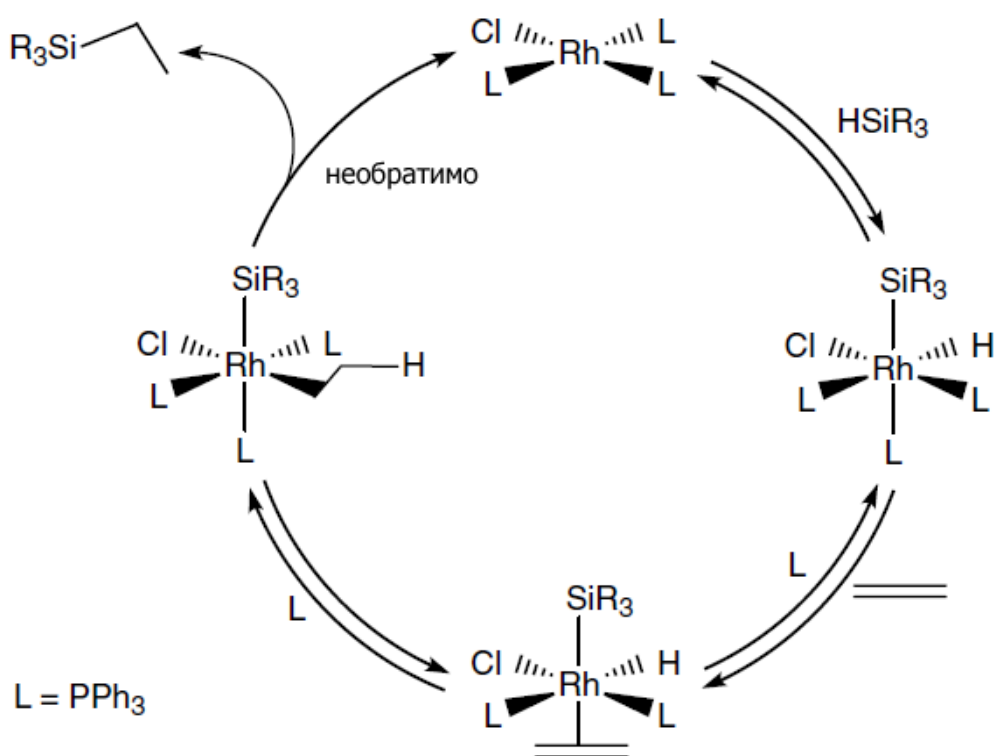


Гидрирование олефинов, протекающее с метатезисом σ -связей, чаще всего осуществляется комплексами лантаноидов. Например, комплекс $[\text{LuCr}^*_2(\text{H})]$ проявляет высокую каталитическую активность в гидрировании терминальных олефинов. Первоначально кратная связь олефина координируется с металлоцентром, затем внедряется по связи Lu-H с образованием алкиллютециевого интермедиата. Этот интермедиат может обратимо взаимодействовать с молекулярным водородом, формируя короткоживущий комплекс, сопровождающийся необратимым метатезисом σ -связей, в результате чего образуется целевой алкан и регенерируется лютецийгидрид.



Гидросилилирование олефинов

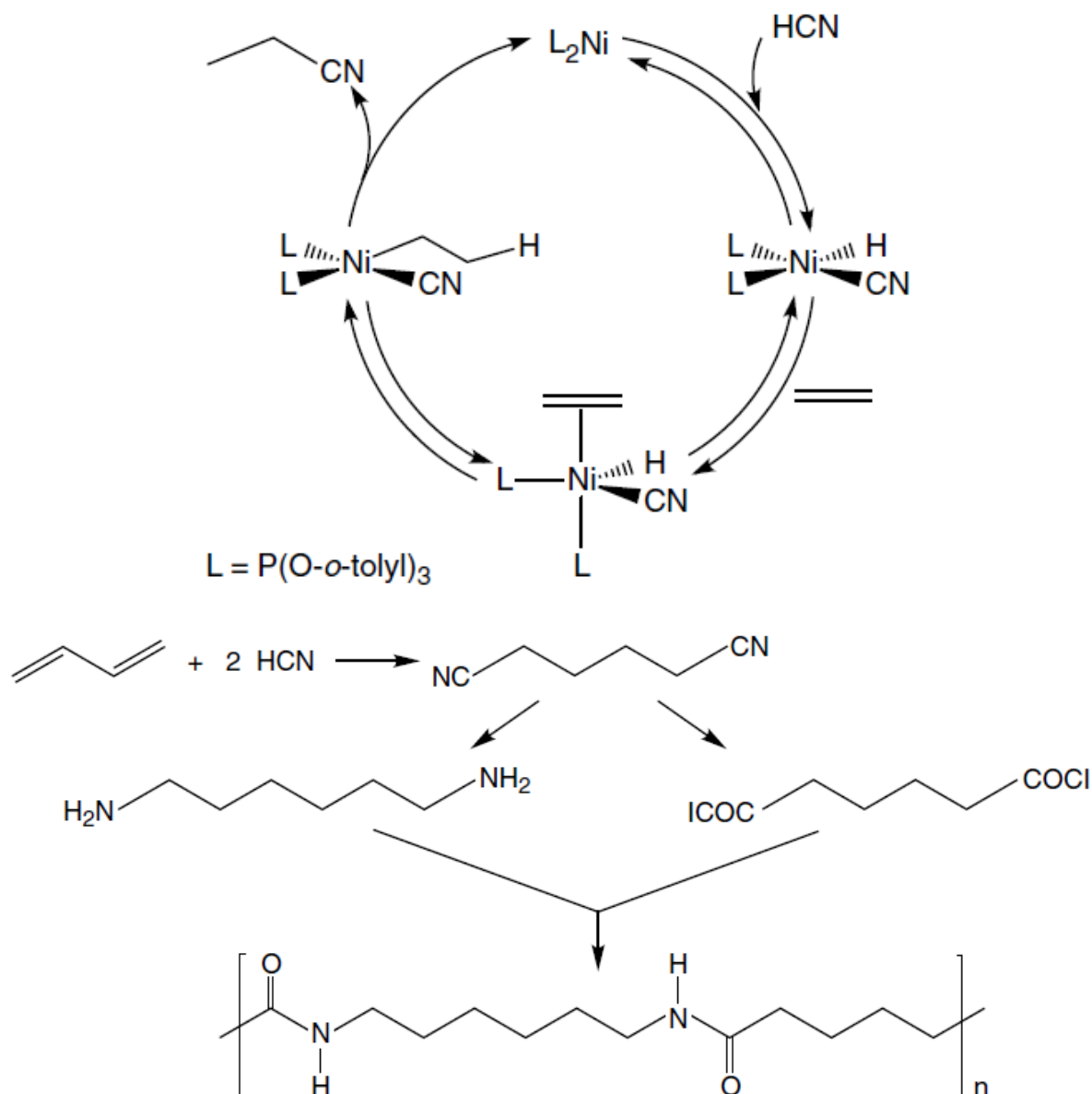
Эта реакция имеет большое практическое значение как для органического синтеза, в котором кремнийорганические соединения играют роль промежуточных соединений, так и для получения функциональных кремнийорганических материалов. Механизм гидросилилирования изучен в меньшей степени, чем механизм гидрирования, но имеющиеся в настоящее время данные позволяют предположить, что он также протекает через стадию окислительного присоединения к металлоцентру и внедрению олефина либо по связи $\text{M}-\text{H}$, либо, что более вероятно, по связи $\text{M}-\text{Si}$. Катализатор Уилкинсона успешно ускоряет не только реакцию гидрирования, но и гидросилилирования.



Гидроцианирование олефинов

Гидроцианирование олефинов также имеет важное практическое значение, поскольку из образующихся в результате этого процесса нитрилов можно получить амины (с помощью гидрирования) или карбоновые кислоты (с помощью гидролиза). Этот процесс используется промышленно – компания Дюпон разработала каталитический метод синтеза динитрила адипиновой кислоты в результате гидроцианирования 1,3-бутадиена. Последующая конверсия нитрила в диамин и хлорангидрид адипиновой кислоты дает возможность производить нейлон-6,6 непосредственно из бутадиена.

Реакция гидроцианирования катализируется комплексом [NiL₄], содержащим фосфитный линганд (наилучшая производительность наблюдается для лиганда P(O-*o*-tolyl)₃). 18-Электронный комплекс теряет лиганд и вступает в реакцию окислительного присоединения с HCN; затем диссоциация второго фосфита приводит к образованию каталитически активной 16-электронной частицы. Механизм реакции гидроцианирования также напоминает классический механизм гидрирования:



За последние двадцать лет в литературе появились примеры каталитического присоединения к кратным связям алкенов и алкинов связей N–H, P–H, As–H, Se–H, Te–H и других, однако пока еще эти процессы используются только в лабораторной практике, а не в рамках промышленных производств. Наиболее эффективными катализаторами этих реакций присоединения являются комплексы платины и палладия, исследование механизмов этих реакций позволяет говорить о том, что они также протекают через окислительное присоединение связи X–H к металлоцентру, образование металлгидридного интермедиата и внедрение кратной связи в связь M–H с последующим элиминированием продукта.

Глава 8. Каталитическое карбонилирование

Каталитическое внедрение монооксида углерода СО в органические молекулы является важной стадией промышленных каталитических процессов. Монооксид углерода можно получать неполным сжиганием угля ($T > 200^{\circ}\text{C}$, Fe/Cu) или взаимодействием природного/попутного газа с водяным паром, в результате чего образуется сингаз (СО и H_2).

Основные промышленные процессы, в которых в качестве исходного вещества применяются монооксид и диоксид углерода:

- конверсия водяного пара;
- синтез метанола;
- процесс Фишера-Тропша;
- гидроформилирование по Роелену (оксо-процесс) и сходные;
- синтез уксусной кислоты;
- производство муравьиной кислоты;
- синтез диметилкарбоната;
- синтез поликетонов.

Каталитические трансформации СО и CO_2 протекают в условиях гомогенного и гетерогенного катализа; здесь будут рассматриваться только примеры гомогенного катализа. Каталитическое карбонилирование включает внедрение СО в связь металл-углерод, которую, в свою очередь, можно получить либо в результате окислительного присоединения к металлу органилгалогенида RX (процесс Монсанто) или внедрения олефина по связи М-Н (оксо-синтез, процесс Реппе и родственные процессы).

Карбонилирование метанола. Процесс Монсанто

С помощью каталитического карбонилирования метанола ежегодно производится около одного миллиона тонн уксусной кислоты. Карбонилирование представляет собой наиболее экономически выгодный способ производства уксусной кислоты (альтернативные спо-

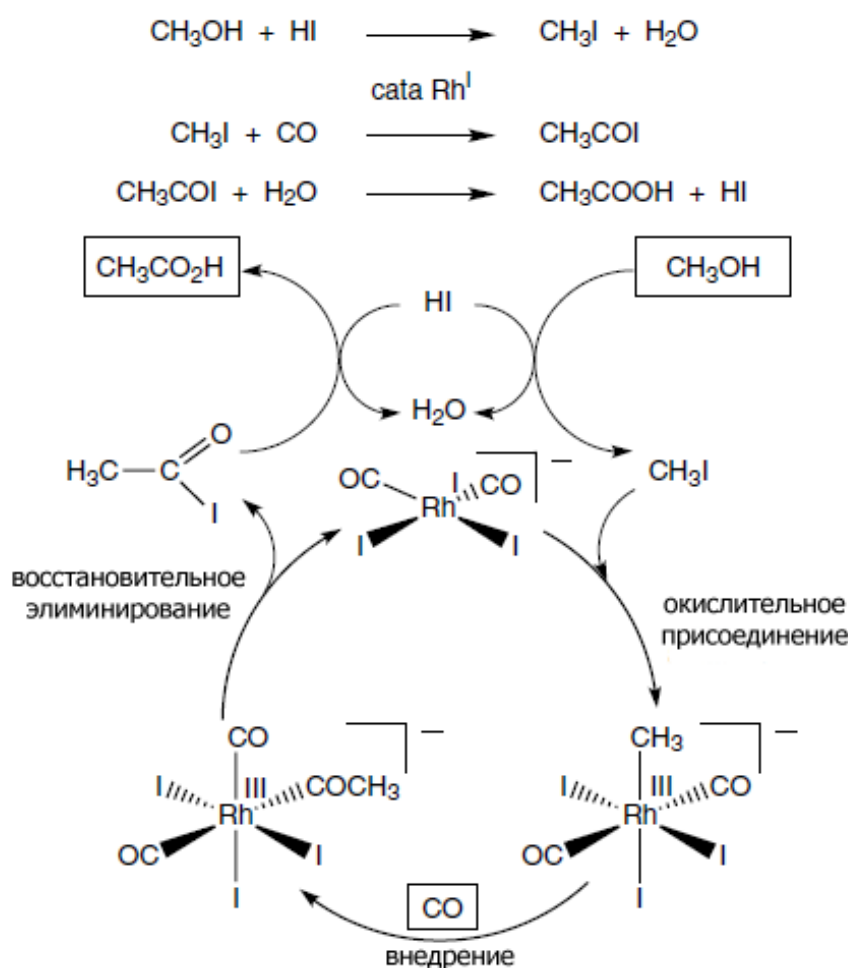
собы – окисление ацетальдегида и окисление углеводородов C₄). Метанол для карбонилирования получают из сингаза (CO+H₂) в условиях гетерогенного катализа.

В процессе карбонилирования, разработанном фирмой Монсанто, катализатором является [RhI₃·nH₂O] или [RhCl(CO)(PPh₃)₂], а сокатализатором – HI.

Каталитически активной частицей является анион [Rh(CO)₂I₂]⁻, образующийся в соответствии с уравнением:



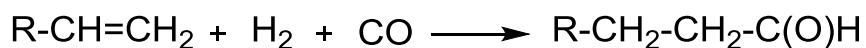
Йодоводород необходим для трансформации метанола в йодметан, так как метанол не вступает в реакцию окислительного присоединения с комплексами родия, а взаимодействие йодметана с родием (I) позволяет получить связь Rh-CH₃, в которую и происходит внедрение CO.



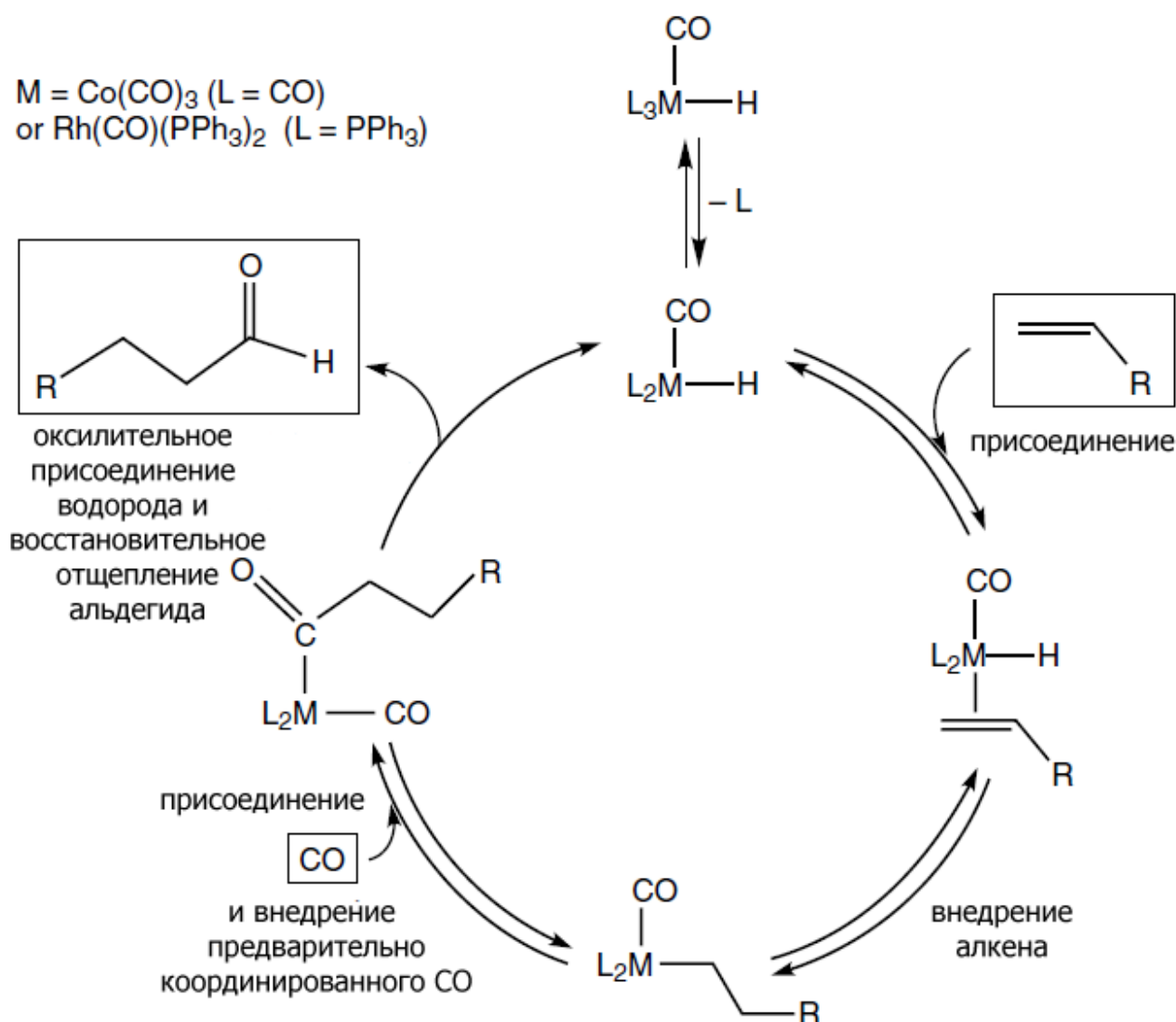
На заключительном этапе происходит восстановительное элиминирование йодангидрида уксусной кислоты, который гидролизуется до уксусной кислоты, регенерируя сокатализатор – йодоводород. Таким образом, карбонилирование по Монсанто представляет собой сочетание металлоорганического и кислотного катализа.

Гидроформилирование олефинов

Каталитический процесс гидроформилирования алкенов, разработанный Отто Роеленом в 1938 году, представляет собой один из наиболее важных промышленных гомогенно-катализируемых процессов, в соответствии с которым ежегодно получают около 4 миллионов тонн продуктов органического синтеза (особенно он важен для синтеза н-бутанала из пропена):



Образующиеся в результате гидроформилирования альдегиды могут выступать в качестве сырья для производства и первичных спиртов, и карбоновых кислот (так, пропионовую кислоту в настоящее время получают из этилена, который в процессе гидроформилирования конвертируется в пропаналь). Катализатором гидроформилирования является либо катализатор Роелена $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (120-170°C, 200-300 атм.), либо запатентованный в 1976 году фирмой Юнион Карбайд $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ в расплавленном PPh_3 (100°C, 50 атм.).



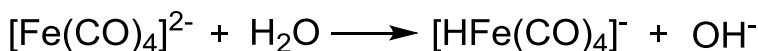
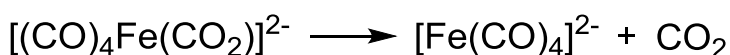
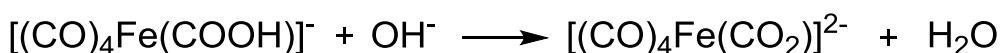
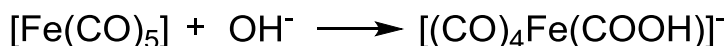
Гидроформилирование олефинов в присутствии нуклеофила.

Реакция Реппе

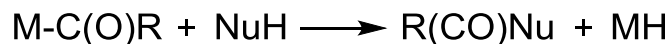
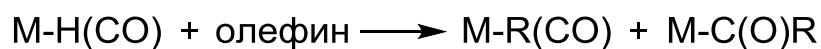
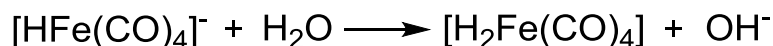
Реакция Реппе с участием олефинов также включает стадию внедрения олефина в связь М-Н и образование ацильного лиганда, который затем реагирует с нуклеофилом (H_2O , ROH , RNH_2 , RSH , RCO_2H).

Ключевым интермедиатом реакции Реппе является металл-гидридный комплекс, образующийся при взаимодействии воды с $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Для этой стадии не требуется образования координационной вакансии на атоме железа. Скорость образования металлгидрида зависит от pH, поскольку атом углерода карбонильного лиганда атакуется ионом OH^- . В отличие от бытовавших в одно время представ-

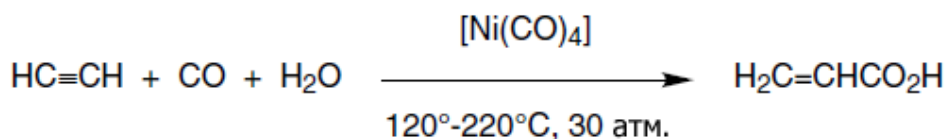
лений, образование гидридного комплекса железа $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_4]^-$ не является результатом β -элиминирования водорода от $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{COOH})]^-$. Как показали последние исследования, происходит депротонирование $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{COOH})]^-$ при взаимодействии с OH^- , в результате чего образуется неустойчивый $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO}_2)]^{2-}$, который, теряя CO_2 , дает реагент Коллмана $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, а его протонирование и дает частицу $[\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_4]^-$:



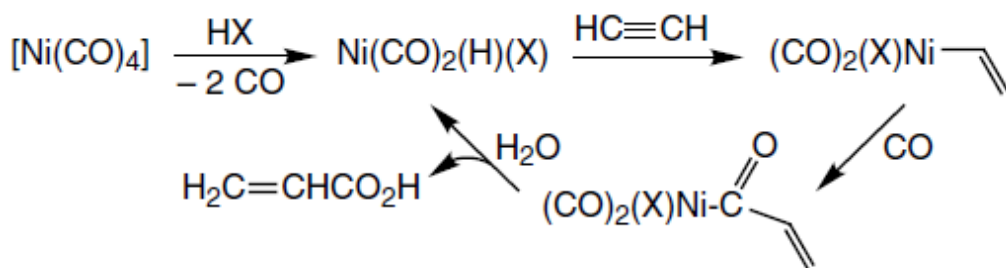
Моногидридный комплекс обратимо реагирует с водой и протонируется, образуя нейтральный дигидридный комплекс, который и считается активным катализатором реакции.



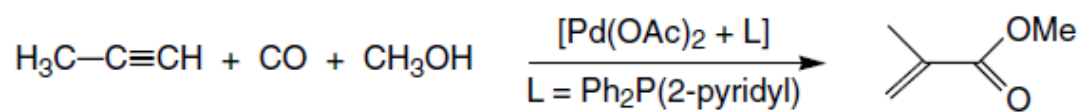
Одним из наиболее значимых примеров применения реакции Реппе является гидроксикарбоксилирование ацетилена до акриловой кислоты, катализируемое $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



Механизм реакции:

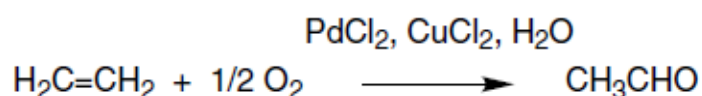


Реакция Реппе также применяется для синтеза метилового эфира метакриловой кислоты из пропина:

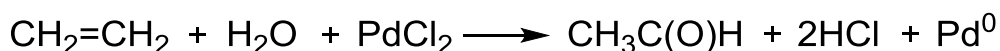


Глава 9. Каталитическое окисление углеводородов. Окисление этилена до ацетальдегида. Вакер-процесс

С помощью Вакер-процесса, разработанного в 1953 году, ежегодно в мире производится около 4 миллионов тонн уксусного альдегида:



Стехиометрическая реакция окисления этилена была обнаружена в 1894 году:



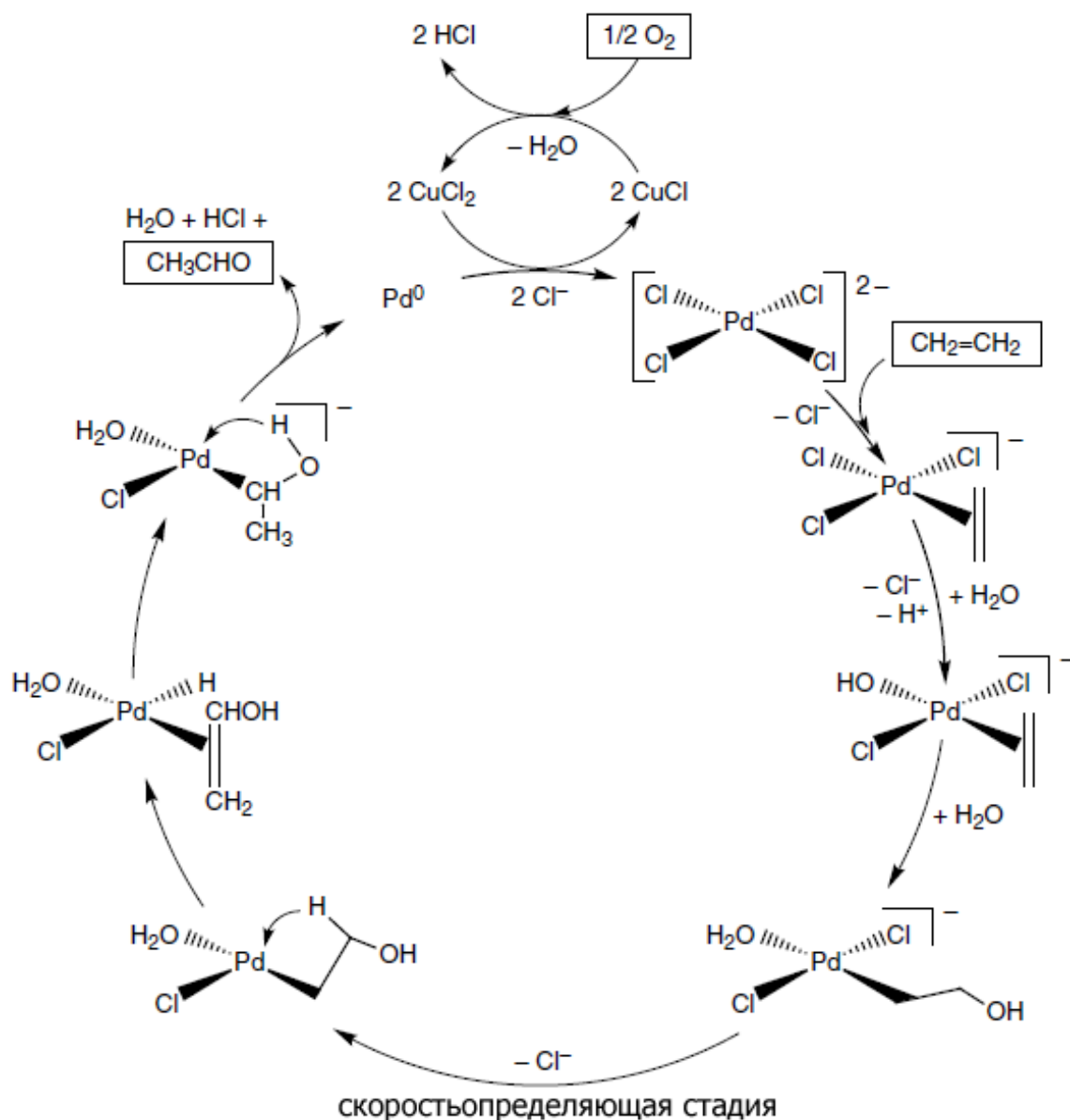
В водной среде PdCl_2 как правило существует в форме $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Детальный механизм стехиометрического окисления был предложен только в 1979 году, проведение реакции в тяжелой воде D_2O показало, что вода не принимает участие в скоростьопределяющих стадиях процесса. Скорость реакции определяется следующим уравнением:

$$v = d(\text{CH}_3\text{CHO})/dt = k \times \{([\text{PdCl}_4]^{2-}) \times (\text{C}_2\text{H}_4)\} / \{(\text{Cl}^-)^2 \times (\text{H}^+)\}$$

В ходе стехиометрической реакции осаждается металлический палладий. В присутствии кислорода термодинамически возможно окисление Pd^0 до Pd^{II} , однако из-за быстрого образования коллоидного палладия скорость реокисления палладия замедляется, и катализатор окисления олефина быстро покидает сферу реакции.

Тем не менее, при введении в реакционную систему сокатализатора $-\text{CuCl}_2$ – появляется возможность осуществлять окисление олефинов в каталитическом режиме, поскольку CuCl_2 может быстро реокислять Pd^0 до PdCl_2 из-за быстрого внутрисферного переноса хлора от меди к палладию за счет формирования мостикового лиганда, связывающего атом меди и атом палладия. Образующийся в процессе окисления палладия хлорид одновалентной меди CuCl легко окисляется кислородом. Окислительно-восстановительная система $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ работает сходно с металлосодержащими ферментами-

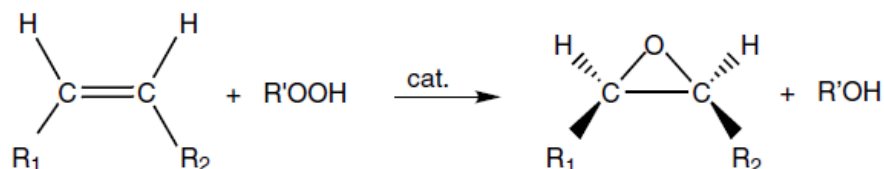
оксидоредуктазами. Каталитическую схему Вакер-процесса можно изобразить следующим образом:



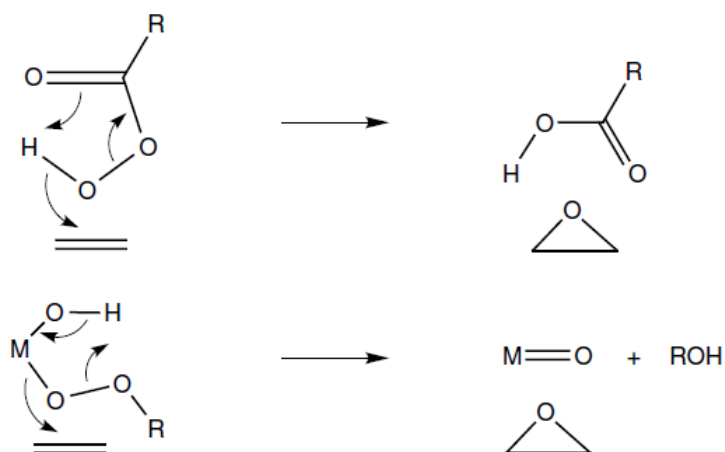
Эпоксидирование олефинов

Эпоксидирование олефинов было открыто в 1909 году Н.А. Прилежаевым (реакция Прилежаева). В качестве агентов эпоксидирования длительное время использовались надкислоты RCO_3H , взрывоопасность которых осложняла их практическое применение, однако со временем им удалось найти замену. В настоящее время для эпоксидирования олефинов чаще всего используется система $t\text{-BuOOH}/\text{V}_2\text{O}_5$, обнаруженная Хокинсом в 1950 году. В качестве ката-

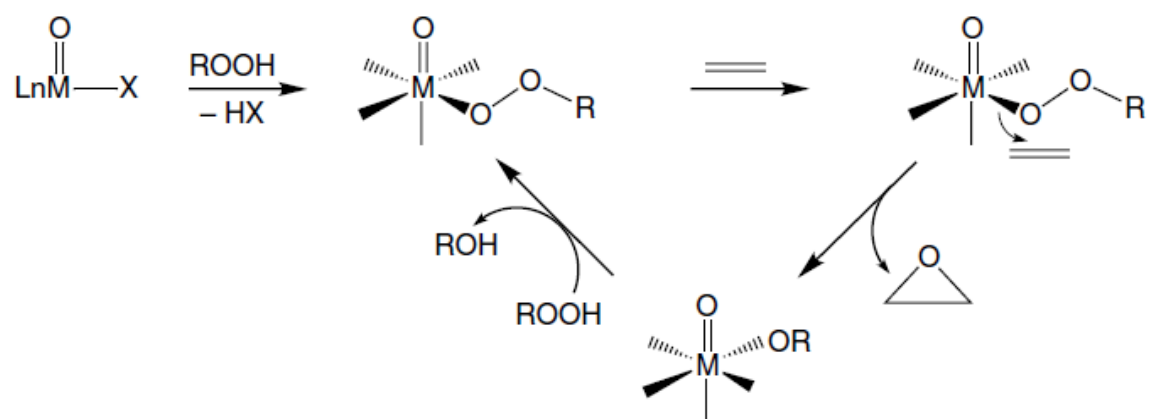
лизаторов эпексидирования часто применяются комплексы с электронной конфигурацией металлоцентра d^0 , в координационной сфере которых содержится лиганд (лиганды), представляющий собой оксофильную кислоту Льюиса, способную связываться с атомом кислорода гидропероксида.



Механизмы стехиометрической реакции эпексидирования, в которой окислителем является надкислота, и каталитического эпексидирования гидропероксидом в присутствии комплексов переходного металла имеют сходные черты:



Исследования механизма каталитического эпексидирования показывают, что олефин не координируется с металлом. Механизм включает образование частиц MOOR, которые образуются в результате реакции гидропероксида с частицами MOR. Стереохимия олефина сохраняется, реакция стереоспецифична.

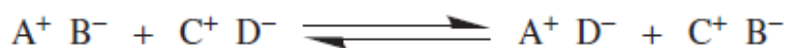


Глава 10. Метатезис π -связей

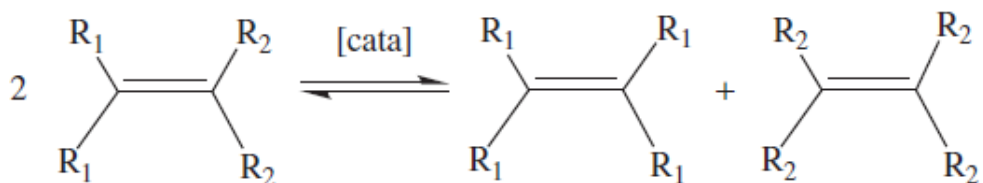
Метатезис является одним из главных инструментов синтеза сложных органических соединений и полимеров, в настоящее время подобраны катализаторы и условия проведения реакций метатезиса для субстратов, содержащих различные функциональные группы.

В отличие от другого нобелевского каталитического метода получения новых связей углерод-углерод и создания новых органических структур – процесса кросс-сочетания – для проведения процесса метатезиса нет необходимости в применении стехиометрического количества оснований и в утилизации сопродуктов реакции – солей. В связи с этими обстоятельствами можно считать реакции метатезиса успешными находками для зеленой химии, поскольку они позволяют сократить число стадий синтеза и предотвратить образование отходов.

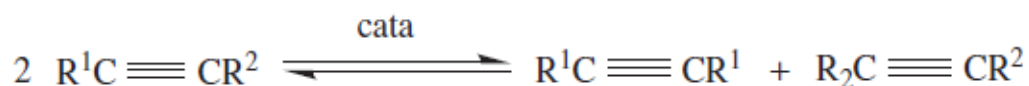
Слово «метатезис» происходит от греческого *μεταθεσις* (перестановка, перегруппировка). В принципе, простейшими случаями метатезиса можно считать ионообменные реакции в растворах электролитов.



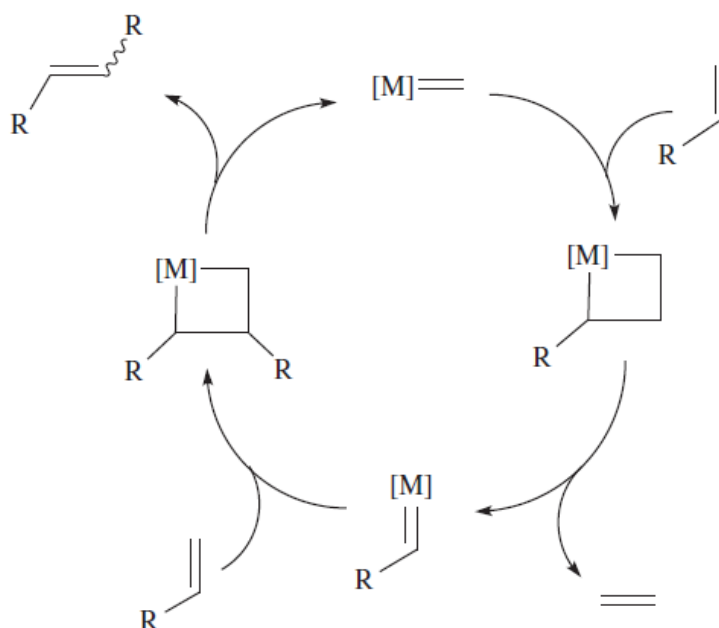
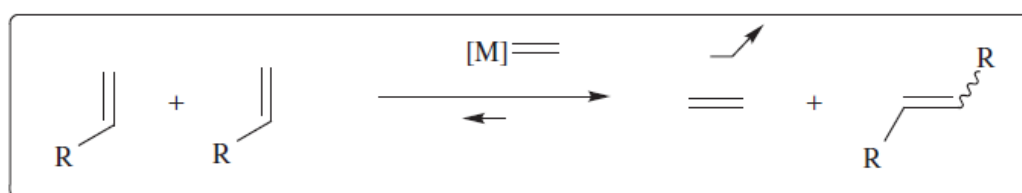
В применении к органическому синтезу в 1964 году метатезисом впервые был назван обмен карбеновыми фрагментами молекулы олефина, взаимодействующей с другой такой молекулой; в отличие от реакций ионного обмена такой процесс не протекает без катализатора.



Этот же принцип распространяется и на реакции обмена, в которые вступают молекулы алкинов:

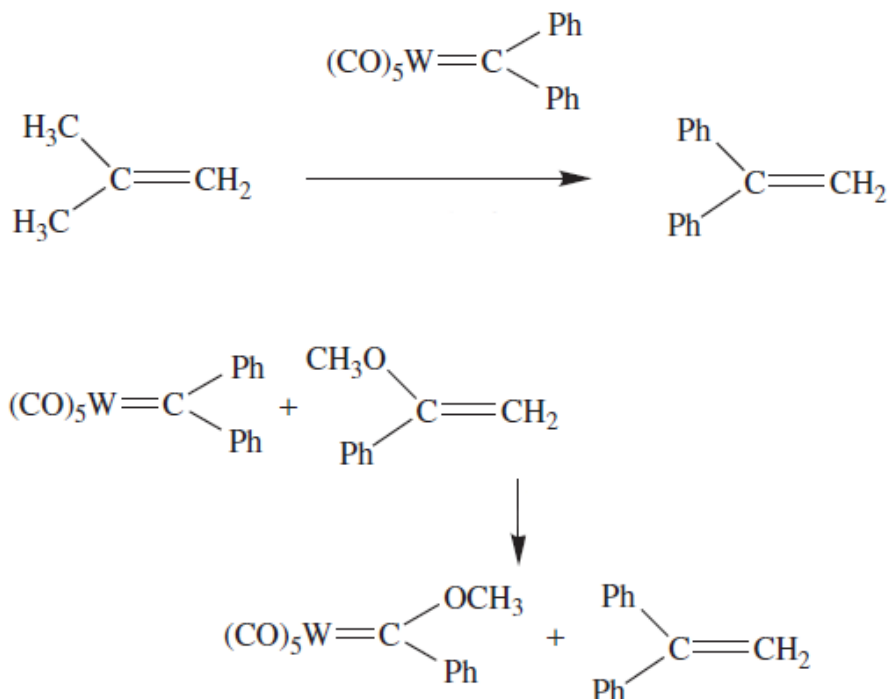


Реакция метатезиса протекает в условиях термодинамического контроля, благодаря чему образование целевых продуктов может останавливаться при достижении состояния химического равновесия. Обычно положение равновесия смещают, используя в качестве исходных веществ терминальные олефины, взаимодействие которых приводит к образованию газообразного этилена, который отводится из реакционной смеси. В алкиновом метатезисе применение алкинов-1 не практикуется из-за того, что для этих субстратов возможна конкурирующая реакция – полимеризация алкинов, поэтому в этом случае используют алкины-2 ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$), в результате реакции которых образуется газообразный 2-бутин, удаляющийся из реакционной смеси по аналогичному принципу.



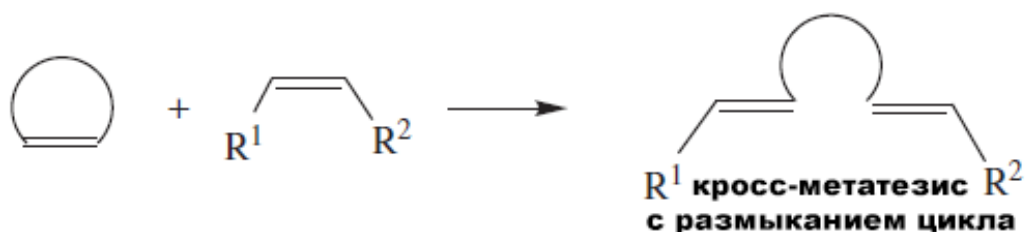
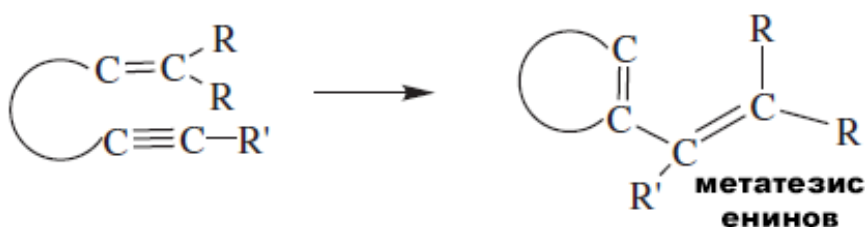
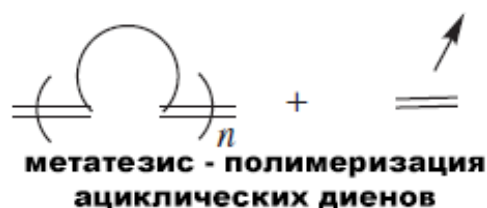
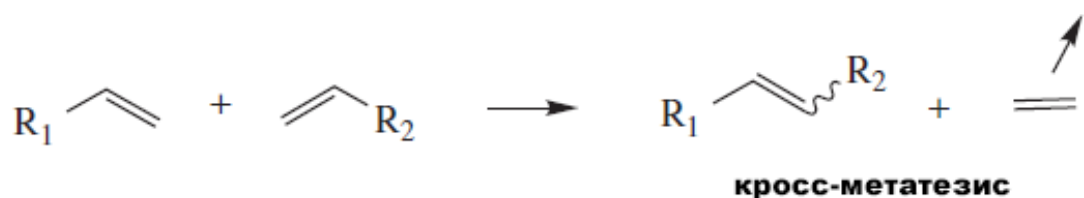
Механизм метатезиса был предложен в 1971 году Шовеном. Он включает образование металл-карбеновых частиц (точнее – металл-

алкилиденовых), координацию олефинов с атомом металла этих частиц с последующим смещением координированного олефина и образованием металлоциклобутанового интермедиата и, на заключительном этапе, топологически идентичный сдвиг вновь координируемого олефина в металлоциклобутане в направлении, перпендикулярном первоначальному сдвигу олефина. Это обстоятельство приводит к образованию металл-алкилиденового комплекса, с которым координируется новый олефин, а затем высвобождается. Новый олефин содержит карбеновые фрагменты, входившие в состав катализатора и другого олефина. Новый металл-алкилиденовый комплекс содержит один из карбенов, входивший в состав исходного олефина, и входит в каталитический цикл подобно первому комплексу. Фактически, в зависимости от ориентации координированного олефина в новом каталитическом цикле может образоваться два различных металлоциклобутана, один из которых впоследствии дает симметричный олефин, а другой – олефин исходный. Таким образом, в каталитических циклах поочередно участвуют две металл-алкилиденовые частицы, образующиеся в результате комбинации металла с каждым из карбенов, входящих в состав исходного олефина.



В своем пресс-релизе 2005 года, посвященном объявлению о присуждении Нобелевской премии по химии, Шведская академия наук уподобляет этот процесс танцу, в котором танцующая пара меняет своих партнеров. Как и в танце, такой процесс требует вмешательства третьих лиц, которыми в данном случае являются катализаторы.

Механизм реакции, предложенный Шовеном, применим к целому ряду реакций метатезиса олефинов – кросс-метатезис [*cross metathesis (CM)*], метатезис с замыканием цикла [*ring-closing metathesis (RCM)*], метатезис-полимеризация ациклических диенов [*acyclic diene metathesis polymerization (ADMEP)*], метатезис-полимеризация с размыканием цикла [*ring-opening metathesis polymerization (ROMP)*], метатезис енинов [*enyne metathesis (EYM)*] и кросс-метатезис с размыканием цикла [*ring-opening cross metathesis (ROCM)*].

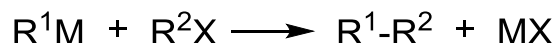


Механизм, предложенный Шовеном, позволил лучше понять особенности процесса метатезиса непредельных соединений. Наиболее важные процессы метатезиса катализируются 14-электронными комплексами металлов, в процессе реакции образуются 14-электронные металлоциклобутаны, которые в ряде случаев могут быть выделены и изучены (все такие соединения сами являются хо-

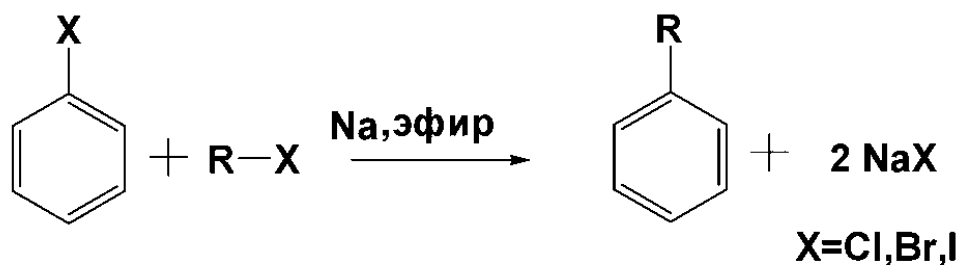
рошими катализаторами метатезиса). Метатезис применяется для получения фармакологически активных веществ (RCM алкенов и алкинов и EYM), а также функциональных полимерных материалов (ROMP, ADMET).

Глава 11. Реакции кросс-сочетания

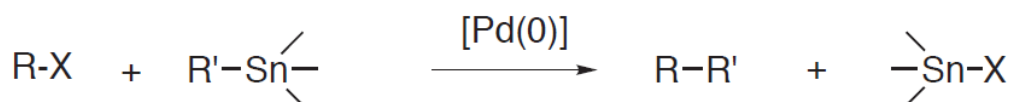
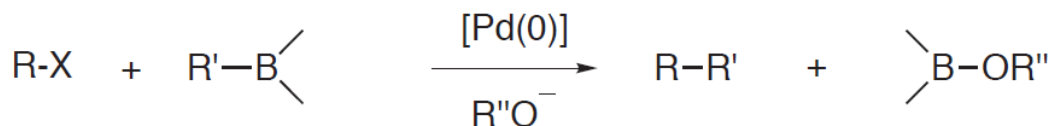
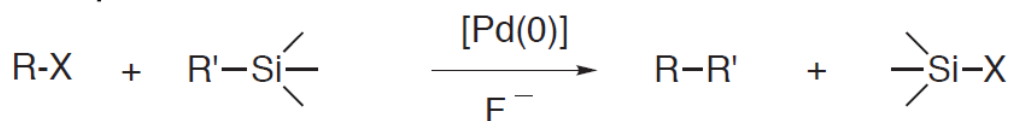
Термин «кросс-сочетание» (*cross-coupling*) объединяет реакции, в которых при взаимодействии металлоорганических соединений с арил- или алкилгалогенидами происходит сдваивание двух несимметричных радикалов:



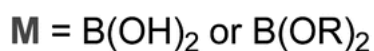
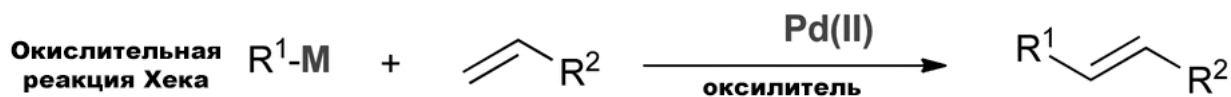
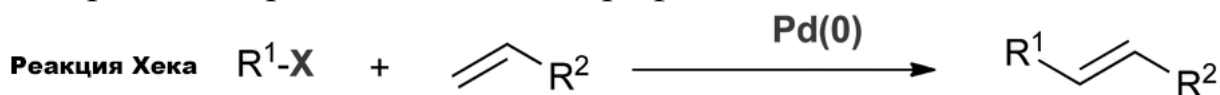
Согласно этой терминологии, исторически первым примером большой группы реакций кросс-сочетания является реакция Вюрца-Фиттига.



Каталитические реакции кросс-сочетания, такие, как реакция Стилле, в которой участвуют оловоорганические соединения, протекающая с участием борорганических соединений реакция Сузуки (или Сузуки-Мияуры), в настоящее время являются хрестоматийными примерами селективных катализируемых палладием реакций кросс-сочетания, в которых могут принимать участие исходные вещества с различными по строению функциональными заместителями. Эти реакции похожи на другие, основанные на переметаллировании, процессы – реакции Хиямы, Соногаширы, Кумады и другие виды сочетаний.

Реакция Стилле**Реакция Сузуки****Реакция Хиямы**

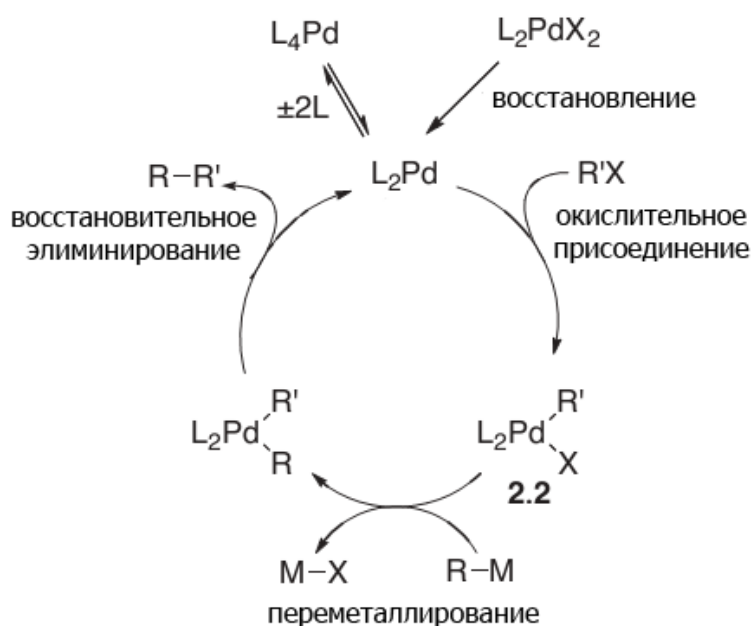
К реакциям кросс-сочетания часто относят и реакцию Хека – алкенилирование органических электрофилов:



Это не совсем корректно – хотя первый этап каталитической реакции для кросс-сочетания и реакции Хека идентичны, в механизме реакции Хека отсутствует стадия переметаллирования, но, несмотря на это различие, механизм и особенности реакции Хека будут рассмотрены в этом разделе, посвященном кросс-сочетанию.

Реакции кросс-сочетания катализируются переходными металлами. Безусловно, самый распространенный катализатор – это палладий. Тем не менее, другие металлы, особенно никель и железо, также могут находить применение.

Общий механизм катализируемых палладием реакций кросс-сочетания включает в себя окислительное присоединение, переметаллирование и восстановительное элиминирование.

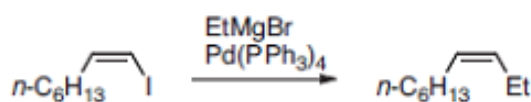


Реакции кросс-сочетания в большинстве своем именные, и разделяются в зависимости от элемента в соединении в $R'-M$. Рассмотрим получившие наибольшее распространение реакции.

Реакция Кумады

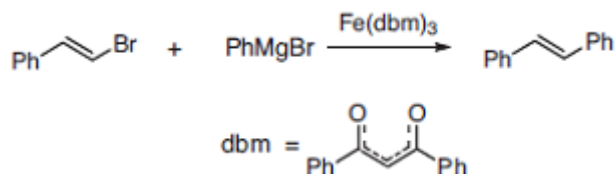
Реакции кросс-сочетания для литийорганических соединений и реактивов Гриньяра известны как реакция Кумады (Kumada-Corriu).

Литий- и магнийорганические соединения очень реакционно-способны и могут взаимодействовать с большим числом функциональных групп. Поэтому реакция чаще всего используется для синтеза молекул с малой функциональностью, например, винилгалогенидов.:



В тоже время высокая реакционная способность реактивов Гриньяра позволяет использовать в качестве катализаторов не только палладий и никель, но и другие металлы. Возможно также использо-

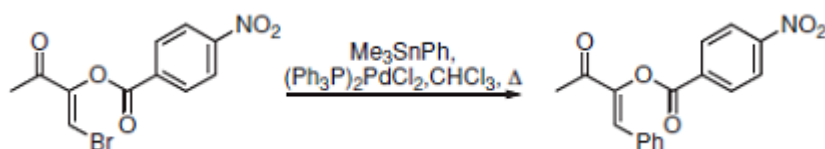
вание комплексов различных металлов, например, смеси производных марганца и меди. Наиболее широкое применение получили реакции с использованием железа, поскольку железо гораздо дешевле палладия и намного менее токсичное.



Реакция Стилле

Кросс-сочетание для оловоорганических соединений известно как реакция Стилле.

Оловоорганические соединения устойчивы к большинству популярных реагентов, а также к воде и к воздуху, исключение составляют сильные электрофилы, например, сильные кислоты и галогены, и некоторые окислители. Кроме того, оловоорганические соединения обладают огромной толерантностью к широкому кругу функциональных групп, что позволяет использовать их для синтеза высокофункционализированных молекул.



К преимуществам оловоорганических реагентов можно отнести и то, что они могут быть легко очищены хроматографией или дистилляцией, к тому же их достаточно просто синтезировать.

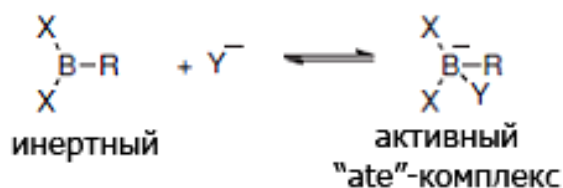
Вместе с тем, оловоорганические соединения обладают рядом существенных недостатков, которые ограничивают их широкое применение. Оказалось, что удаление оловосодержащих побочных продуктов из реакционной смеси затруднено. И поскольку оловоорганические соединения токсичны, то при биологических испытаниях, полученных с их использованием, могут возникать ошибочные результаты.

Реакция Сузуки

Реакция кросс-сочетания для борорганических соединений известна как реакция Сузуки. Она обладает двумя существенными преимуществами по сравнению с реакцией Стилле:

1. более низкая токсичность борорганических соединений;
2. легкое удаление побочных продуктов.

В настоящее время известны бораны, содержащие в своем составе широкий набор функциональных групп, большинство из них устойчивы на воздухе и в водных растворах. Многие из них коммерчески доступны. Однако нейтральные борорганические соединения обладают низкой реакционной способностью, и сами по себе не участвуют в реакциях кросс-сочетания. При добавлении к реакционной смеси основания Льюиса в качестве нуклеофильного активатора образуется «ate»-комплекс.

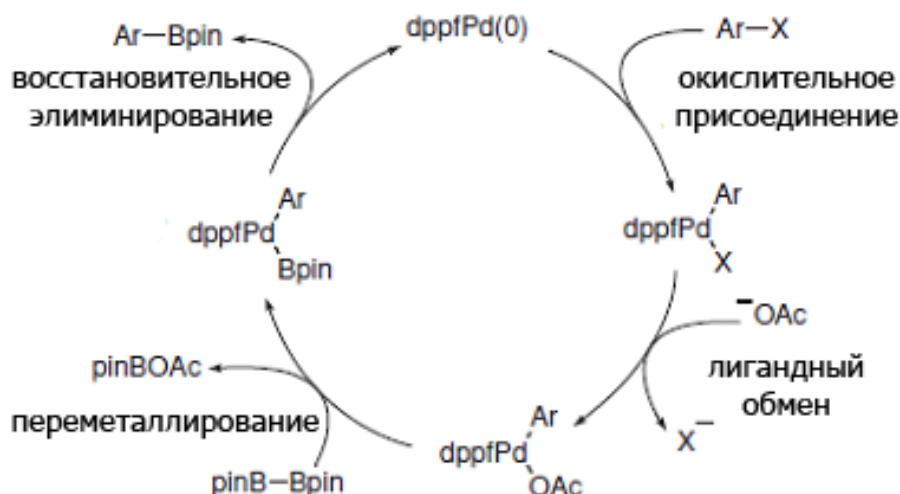


«ate»-Комплексом принято называть соль, образующуюся при взаимодействии кислоты Льюиса с основанием Льюиса. В результате реакции координационное число центрального атома увеличивается. В ранних работах в качестве оснований Льюиса использовали довольно сильные основания, такие как этилаты и гидроксиды. Переход к более умеренным основаниям, таким как карбонат и фосфат, позволил расширить набор используемых функциональных групп.

В качестве альтернативы (чтобы не добавлять основание Льюиса) можно использовать предварительно приготовленный «ate»-комплекс, например, тетрафенилборат-анион.

Бораны обычно получают гидроборированием (для алкил- и винилпроизводных) или из литий- или магнийорганических соединений (для арилпроизводных). Некоторые бораны могут быть получены из

диборанов. Для катализа этой реакции обычно используют катализатор на основе палладия, реже никеля.



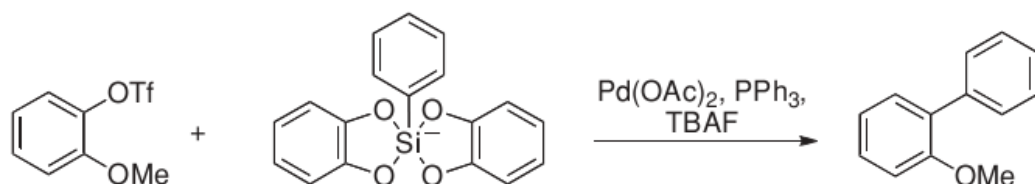
Реакция Хиямы

Реакция кросс-сочетания для кремнийорганических производных известна как реакция Хиямы.

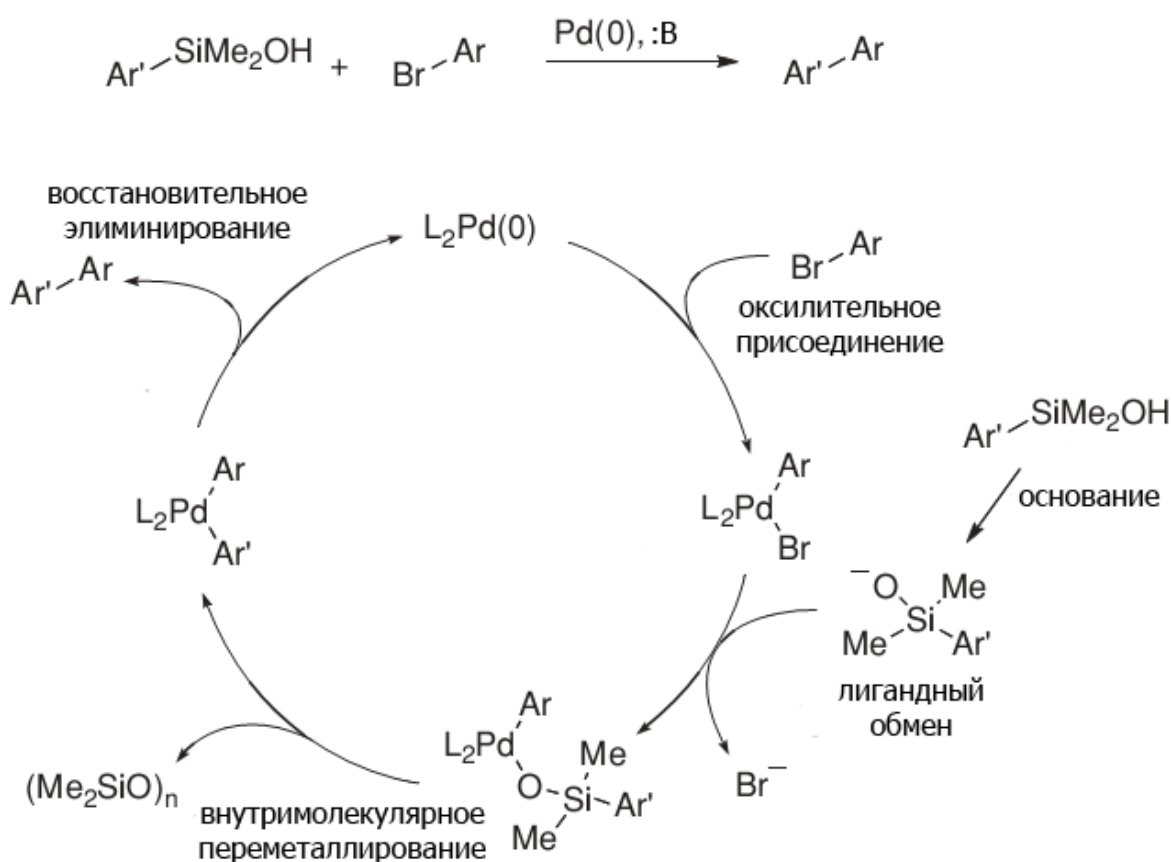
Использование кремнийорганических соединений имеет два важных преимущества. Силаны обычно дешевы, а содержащие кремний побочные продукты нетоксичны. Тем не менее, реакция Хиямы используется гораздо реже, чем некоторые другие реакции кросс-сочетания. Это, вероятно, обусловлено довольно жесткими условиями, необходимыми для проведения синтеза. Как и в случае с борорганическими соединениями, наблюдается низкая реакционная способность нейтральных силанов, которая решается добавлением основания Льюиса и образованием «ate»-комплекса.

Область применения реакции Хиямы может быть расширена, если заменить алкильные группы при атоме кремния на электроотрицательные атомы, например, фтор или кислород.

Использование предварительно приготовленного «ate»-комплекса также практикуется.



Бренстедовские основания, такие как Me_3SiOK или Cs_2CO_3 , также дают хорошие результаты при активации силанов. Их основная функция – протонирование силанола. Причем в данном случае «ate»-комплекс не образуется, а обмен лигандами происходит через формирование комплекса силоксид-палладий, в котором в дальнейшем протекает внутримолекулярное переметаллирование.



Реакция Сонагаширы

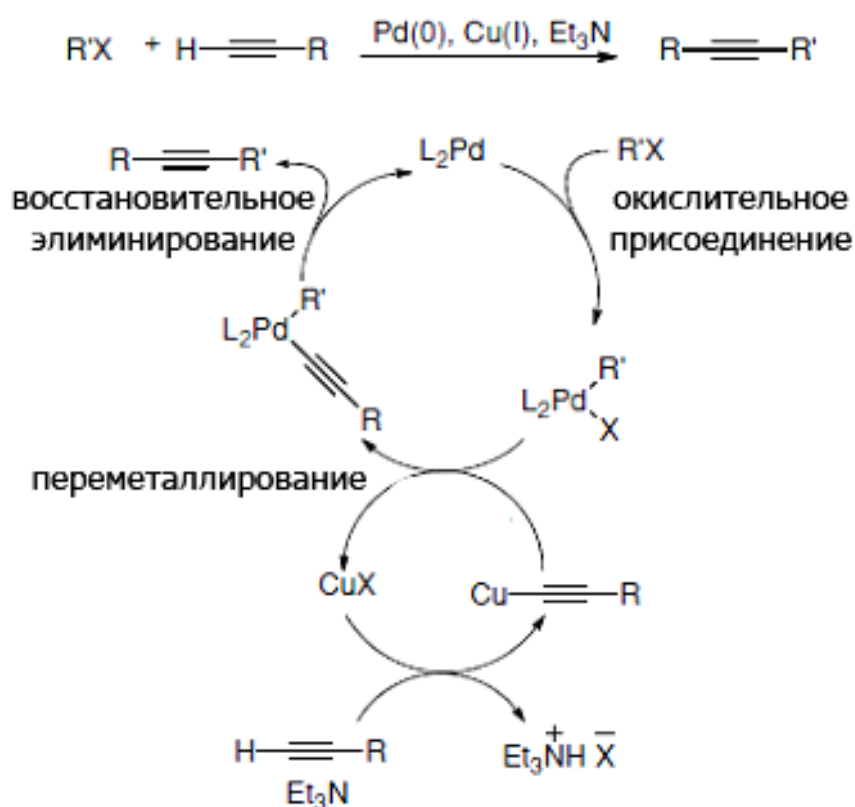
Довольно давно было показано, что нагревание ацетиленидов меди с арилгалогенидами приводит к реакциям кросс-сочетания. Этот процесс известен как реакция Кастро-Стефенса (Castro-Stephens).

Однако их применение было ограничено из-за высоких температур, а также необходимости использования потенциально взрывчатых

ацетиленидов меди. Позже было обнаружено, что аналогичные реакции могут протекать при участии терминальных алкинов в сочетании с палладиевым катализатором. Некоторое нагревание в процессе реакции все же требуется. Этот вариант реакции принято называть алкильной версией реакции Хека.

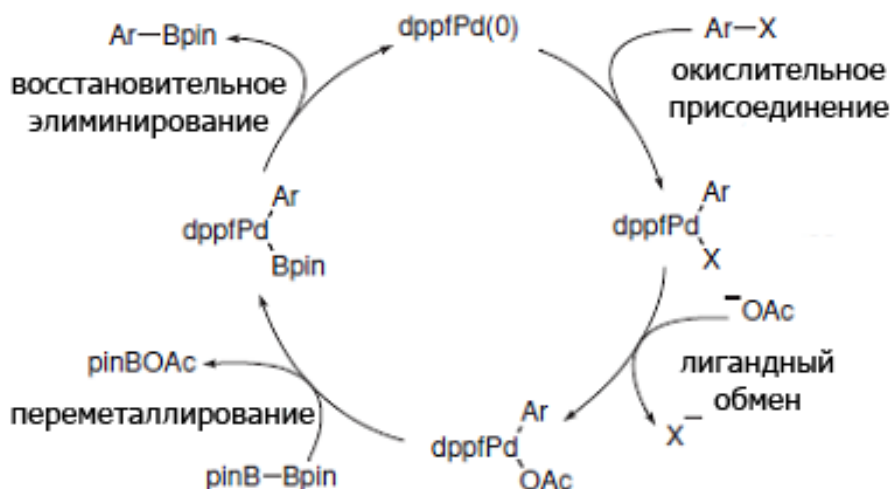
Аналогичный результат также может быть получен при совместном использовании меди и палладия, и в таком сочетании металлов нагревание уже обычно не требуется.

Комбинация меди(I) и палладия(0) в качестве сокатализаторов известна как реакция Сонагаширы. Она является одним из самых мягких способов генерации связи C-C.



Это не похоже на реакции, описанные выше, поскольку металл-органическая частица генерируется *in situ*, а не получается предварительно; данный процесс применим исключительно для кросс-сочетания алкинов. Механизм реакции, как предполагается, включает в себя два каталитических цикла. Образование связи C-C происходит в цикле палладия. Медный же цикл необходим для получения ацети-

ленидов меди, которые в дальнейшем подвергаются переметаллированию.



Характерной особенностью реакции Сонагаширы является возможность использования широкого спектра растворителей, как неполярных, например, толуол и бензол, так и полярных, например, ДМФА, вода, спирты.

Вопросы и задания для самостоятельной работы

1. Запишите структурные формулы следующих комплексов, для металлов-комплексобразователей определите число электронов в оболочке, число несвязывающих электронов, степень окисления металлов и их координационные числа: $[\text{FeCp}_2]^+$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{CHCMe}_3)_3]$, $[\text{ScCp}^*_2(\text{CH}_3)]$, $[\text{HfCp}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{W}(\text{H})(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})]$, $[\text{ReCp}(\text{O})_3]$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, $[\text{CoCp}_2]$, $[\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2]$, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})]^{2+}$, $[(\text{Re}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-phen}))^+]$ (phen – фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), $[(\text{FeCp}^*(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2))]^+$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = η^2 -2,2'-бипиридин $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$).
2. Запишите структурные формулы следующих комплексов, для металлов-комплексобразователей определите число электронов в оболочке, число несвязывающих электронов, степень окисления металлов и их координационные числа: $[\text{FeCp}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$, $[\text{CrCp}(\text{CO})_3]_2$, $[\text{W}(\text{CO})_4(\mu^2\text{-SCH}_2\text{Ph})]_2$, $[\{\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\}_2(\eta^5, \eta^5, \mu^2\text{-фульваленил})]$.
3. Используя правило 18 электронов Сиджвика, определите порядок связи металл-металл в следующих биядерных комплексах: $[(\text{RhCp})(\mu^2\text{-CO})]_2$, $[\text{CrCp}^*(\text{CO})_2]_2$, $[(\text{FeCp}^*)_2(\mu^2\text{-CO})_3]$.
4. Объясните, какие из нижеприведенных комплексов будут устойчивыми, для каких устойчивость маловероятна: $[\text{CoCp}_2]^+$, $[\text{CoCp}_2]^-$, $[\text{V}(\text{CO})_7]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{ReH}_9]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4(\text{CO})_2]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]$, $[\text{ScCp}^*_2(\text{CH}_3)]$, $[\text{NbCp}_2(\text{CH}_3)_3]$.
5. Расположите в порядке увеличения устойчивости следующие металлоцены: $[\text{TiCp}_2]$, $[\text{VCp}_2]$, $[\text{CrCp}_2]$, $[\text{MnCp}_2]$, $[\text{FeCp}_2]$, $[\text{CoCp}_2]$, $[\text{NiCp}_2]$.
6. Расположите комплексы серии $[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{L}=\text{CO}$, CS , ТГФ, PPh_3 , C_2H_4) в порядке уменьшения электронной плотности на атоме марганца. Как можно это проверить? Какой из комплексов будет легче всего окисляться?

7. Расставьте следующие соединения в порядке понижения полярности связей металл-метил: LiMe , NaMe , KMe , ZnMe_2 , MgMe_2 , CdMe_2 , TaMe_5 , LaMe_6^{3-} , UMe_8^{3-} .
8. Какие из следующих металлциклопентадиенильных комплексов будут реагировать с FeCl_2 с образованием ферроцена: LuCp_3 , ScCp_3 , YCp_3 , KCp , UCp_4 , ThCp_4 , TiCp_4 , CuCp ?
9. В ИК-спектре комплекса $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (далее – Fr_2) наблюдается две полосы поглощения с частотами 1760 и 2000 см^{-1} , какое строение можно предложить этому комплексу на основании спектральных данных? Комплекс Fr_2 в растворе находится в равновесии с изомерным соединением, энергия которого выше, чем у Fr_2 . Предложите структуру этого изомера. При фотолизе комплекса Fr_2 происходит диссоциация одного из карбонильных лигандов, продукт этой диссоциации демонстрирует только одну полосу поглощения с частотой 1760 см^{-1} . Предложите строение нового комплекса.
10. Можно ли использовать для катализа дегидрирования алканов комплекс Уилкинсона и другие катализаторы гидрирования олефинов? Дайте мотивированный ответ.
11. Чем обусловлен выбор $\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3$ в качестве лиганда гидроцианирования бутадиена, катализируемого комплексами нульвалентного никеля?
12. Может ли 20-электронный комплекс строения $[\text{Fe}(\eta^6\text{-арен})_2]$ выступать в роли эффективного катализатора гидрирования?
13. Запишите формулу продукта гидроформилирования 1-пентена.
14. Анионный комплекс типа $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^-$ является каталитически активной частицей гидроформилирования олефинов. Как он может образоваться из прекатализатора $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$?
15. Кластер $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ является катализатором гидроформилирования олефинов, однако его каталитический эффект пропадает в присутствии PPh_3 . Объясните причину эффекта ингибирования катализа трифенилфосфином.

16. В последнее время вызывающий коррозию дихлорид меди, использующийся в качестве окислителя в Вакер-процессе, заменяют на гидрохинон или фталоцианиновый комплекс железа. Запишите механизм Вакер-процесса в присутствии этих окислителей.
17. Аналогичное Вакер-процессу катализируемое комплексами палладия (в присутствии сокатализатора окисления) окисление этилена кислородом в ледяной уксусной кислоте называется реакцией Моисеева. Запишите продукт реакции Моисеева и распишите ее механизм.
18. Запишите продукт и механизм Вакер-процесса, протекающего в присутствии монооксида углерода.
19. На ранних стадиях изучения метатезиса олефинов было сделано наблюдение о том, что реакция протекает более эффективно, если в реакционной среде содержится кислород. Как можно объяснить это явление?
20. Запишите строение продукта метатезиса циклоктена; запишите механизм этой реакции.

Рекомендуемая литература

Основная:

1. Эльшенбройх, К.Metalлоорганическая химия. – 2-е изд. – М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2014. – 745 с.
2. Биометаллоорганическая химия / ред. Ж. Жауэн; пер с англ. – 2-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2015. – 505 с.

Дополнительная:

1. Киселев, Ю.М., Добрынина, Н.А. Химия координационных соединений. М: "Издательский центр «Академия»". 2007. 352 с.
2. Джемилев, У.М., Поподько, Н.Р., Козлова, Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения. М.: Химия. 1999, 648 с.
3. Коллмен, Дж., Хигедас, Л., Нортон, Дж., Финке, Р. Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 1. М. Мир, 1989, 505 с.
4. Коллмен, Дж., Хигедас, Л., Нортон, Дж., Финке, Р. Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 2. М. Мир, 1989, 504 с.
5. Хенрици-Оливэ, Г., Оливэ, С. Координация и катализ. М.:Мир. 1980.
6. Хербергольд, М. π -Комплексы металлов М. Мир, 1975, 449 с.
7. Методы элементарорганической химии. Типы металлорганических соединений переходных металлов. Книга первая (под ред. А.Н. Несмеянова) М.: Наука, 1975, с. 217.
8. Белецкая, И.П. Металлоорганическая химия. Части 1-4.
9. Часть 1. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.11. (1998) 85-89.
10. Часть 2. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.11. (1998) 90-95.
11. Часть 3. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.2. (2000) 83-87.

12. Часть 4. Соросовский Образовательный журнал Т.6. N.2. (2000) 88-92.
13. Черкасов, Р.А. Элементоорганические соединения: интеграция химии на современном этапе. Соросовский образовательный журнал Т.5. (1997) 30-34.
14. Анаников, В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014. Т.83. Номер 10. С. 885-985.

Интернет-ресурсы:

1. <http://elibrary.ru> - Научная электронная библиотека, система РИНЦ.
2. <http://ellib.gpntb.ru> - Электронная библиотека ГПНТБ России.
3. <http://www.scintific.narod.ru/index.htm> - Каталог научных ресурсов (ссылки на специализированные научные поисковые системы, электронные архивы, средства поиска статей и ссылок).
4. Google Scholar - Поисковая система по научной литературе (включает статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публикации на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций).
5. <http://neicon.ru> - Национальный электронно-информационный консорциум НЭИКОН.
6. <http://abc-chemistry.org/ru/> (каталог бесплатных полнотекстовых журналов).
7. <http://e.lanbook.com/> - Электронно-библиотечная система издательства "Лань".
8. <http://znanium.com/> - Электронная библиотечная система "Znanium.com".