

К. Эльшенбройх

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ЛАБОРАТОРИЯ

ПИЛОТ

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Christoph Elschenbroich

Organometallchemie

6., überarbeitete Auflage



К. Эльшенбройх

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Перевод с немецкого

доктора хим. наук Ю. Ф. Опруненко

и канд. хим. наук Д. С. Перекалина

3-Е ИЗДАНИЕ (ЭЛЕКТРОННОЕ)



Москва
Лаборатория знаний
2017

УДК 547
ББК 24.2я73
Э53

Эльшенбройх К.

Э53 Металлоорганическая химия [Электронный ресурс] / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. — 3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 749 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2017. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-504-8

В учебном издании, написанном известным ученым и опытным преподавателем из Германии, изложены теоретические основы металлоорганической химии. Рассмотрены химия соединений переходных, непереходных и d -элементов, теория химической связи, основные физико-химические методы исследования, а также катализ и органический синтез с применением металлоорганических соединений. Металлоорганическая химия — важнейшее направление органической химии для решения многих прикладных задач. Достижения в этой области отмечены Нобелевскими премиями 2001 и 2005 гг. В книге приведена обширная литература, в том числе ссылки на более чем 2000 обзоров.

Для аспирантов и студентов университетов, преподавателей, химиков-органиков.

УДК 547
ББК 24.2я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Металлоорганическая химия / К. Эльшенбройх ; пер. с нем. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 746 с. : ил. — ISBN 978-5-9963-0203-1.



Издание этой книги осуществлено при финансовой поддержке
Немецкого культурного центра им. Гёте (Института им. Гёте),
финансируемого Министерством иностранных дел Германии

Die Herausgabe des Werkes wurde aus Mitteln des Goethe-Instituts gefördert

Originally published in the German language by B. G. Teubner Verlag, 65189 Wiesbaden, Germany, as «Christoph Elschenbroich: Organometallchemie. 6. Auflage (6th ed.)»

© B. G. Teubner Verlag | GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2008.

The translation of this work was supported by a grant from the Goethe-Institut which is funded by the German Ministry of Foreign Affairs.

ISBN 978-5-00101-504-8

© Лаборатория знаний, 2015

Предисловие

Книга известного немецкого ученого профессора Кристофа Эльшенбройха давно завоевала широкую популярность у химиков, занимающихся различными аспектами органических соединений металлов, и стала классическим учебником для этой области химии. Первое издание на немецком языке, вышедшее в издательстве V. G. Teubner в 1988 г. (Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie — Eine kurze Einführung), было высоко оценено международным научным сообществом; авторы были награждены премией Фонда химической промышленности. Шестое издание, в значительной степени дополненное и переработанное, увидело свет совсем недавно (Ch. Elschenbroich, Organometallchemie, 6. Auflage, V. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008).

Профессор К. Эльшенбройх, ученик нобелевского лауреата Э. О. Фишера, поставил перед собой трудную задачу систематически изложить химию элементоорганических соединений — соединений непереходных и переходных элементов, лантаноидов и актиноидов, а также дать представление, пусть и не столь полное и целостное, о применении этих соединений при создании новых материалов и катализаторов и в синтетической органической химии. Такой широкий охват тем и желание осветить их достаточно подробно потребовали обработки огромного массива данных и самого тщательного отбора материала. Книга снабжена обширным списком литературы, дополненным подробным авторским указателем. Это позволяет ознакомиться не только с фундаментальными проблемами элементоорганической химии*, но и увидеть развитие этой области на современном этапе. Символично, что книга открывается портретом Эдварда Франкланда; таким образом автор как бы хотел напомнить об уникальном вкладе элементоорганических соединений в общую теорию химической науки.

Появление столь полного учебника по элементоорганической химии, несомненно, будет способствовать дальнейшему развитию этой области знаний в нашей стране.

Академик РАН, профессор И. П. Белецкая

* В российской научной школе принят именно этот термин для обсуждаемого в этой книге направления органической химии.

От переводчиков

Металлоорганическая химия*, возникшая на стыке органической и неорганической химии, изучает вещества содержащие связь металл–углерод. Соединения такого рода практически не встречаются в природе; почти все они получены «искусственным путем» в лабораториях. Тем не менее металлоорганические (элементоорганические) соединения играют очень важную роль в современной химии — это и реагенты (RLi , RMgBr), и материалы (силиконы, полупроводники), и многочисленные катализаторы промышленных и лабораторных процессов. Изучение металлоорганических соединений также необходимо для понимания фундаментальных вопросов, таких как строение вещества и природа химической связи.

Металлоорганическая химия — сравнительно молодая наука, которая остро нуждается в обобщении накопленных экспериментальных данных и их осмыслении. Предлагаемая читателям книга выдающегося немецкого ученого Кристофа Эльшенбройха помогает решить эту задачу. В книге удачно сочетается изложение фундаментальных принципов, полезных прикладных аспектов и ярких современных достижений. В книге подробно освещены соединения переходных и непереходных элементов, теория химической связи, физико-химические методы исследования, а также металлоорганический катализ. Широкий охват материала, дополненного ссылками на оригинальную литературу, позволяет обоснованно формулировать общие закономерности и готовит почву для новых идей.

В нашей стране благодаря академику А. Н. Несмеянову металлоорганической химии было отведено особое почетное место. В 1954 г. в Москве был создан Институт элементоорганических соединений (ИНЭОС РАН), где были сосредоточены все основные исследования в этой области. Научные школы, сформировавшиеся в институте под руководством академика И. Л. Кнунянца, академика К. А. Андрианова и академика М. И. Кабачника, имеют высокий авторитет в мировой науке. Большой вклад в эту область внесли также исследования академиков Г. А. Разуваева (Нижний Новгород) и О. А. Реутова (МГУ им. М. В. Ломоносова), их учеников и последователей. В области металлоорганического катализа значительный прогресс был достигнут в Институте катализа СО РАН (Новосибирск), основанном выдающимся академиком Г. К. Боресковым. Исследования в области металлоорганической химии успешно проводятся в научных учреждениях Санкт-Петербурга, Уфы, Казани, Иркутска, Ростова, Красноярска, Томска и других городов.

Сегодня особенно важно сохранить потенциал нашей науки и обучить новое поколение российских химиков-металлооргаников. Мы надеемся, что эта книга поможет решить эту задачу. По-видимому, она окажется востребованной и химиками, работающими в науке на территории государств СНГ.

*Ю. Опруненко
Д. Перекалин*

* В российской научной школе принято называть эту область элементоорганической химией.

Предисловие автора к русскому изданию

Издание этой книги на русском языке было предопределено тем выдающимся вкладом, который внесли российские ученые в развитие металлоорганической химии, а также тем большим вниманием, которое уделяется этой области в системе университетского химического образования в России. Поскольку последние переработанные и дополненные издания (немецкое — 6-е издание, 2008 г. и английское — 3-е издание, 2006 г.) появились относительно недавно, можно сказать, что время для русского перевода выбрано крайне удачно, — в книге отражены последние важнейшие работы, связанные с современными прорывами в этой области.

В книге представлено введение в фундаментальные аспекты современной металлоорганической химии. По моему убеждению, студент и будущий исследователь должен усвоить как можно более полный набор сведений об этой науке. Это позволит молодому ученому более осмысленно работать как в фундаментальных, так и в прикладных областях химии. Поэтому в настоящем учебнике подробно обсуждаются синтез, структура и свойства всех важнейших классов элементоорганических соединений.

Содержание книги имеет традиционную структуру; химия соединений непереходных элементов расположена согласно Периодической системе Менделеева, а комплексы переходных металлов — с учетом природы лиганда. Я считаю такой подход наиболее адекватным для введения в круг проблем металлоорганической химии. Чтобы сделать изложение последовательным, а текст легко читаемым, более специфический материал выделен в отдельные дополнения. Исключением является раздел «Металлоорганический катализ в лабораторном синтезе и промышленности», который ввиду своей важности заслуживает отдельной главы (гл. 18).

В металлоорганических соединениях присутствуют необычные комбинации элементов, например связи углерода с Li, Al, Ti, Fe, Pt и т. д. Изучение таких соединений внесло заметный вклад в развитие физической химии. Так, еще в 1871 г. Менделеев использовал металлоорганические производные элементов четвертой группы для проверки своей Периодической системы. Или, например, наши знания о кратных связях металл–углерод и металл–металл основаны на синтезе и изучении структуры подходящих модельных соединений. И наконец, развитие спектроскопии ЯМР на ядрах металлов зависело от доступности растворимых металлоорганических производных.

Важной химической дисциплиной, возникшей относительно недавно, является биометаллоорганическая химия*. Погружение в эту сложнейшую область науки иногда напоминает процесс поиска иголки в стоге сена! Попытки разработать каталитические циклы, которые имитировали бы роль переходных металлов *in vivo*, часто основаны на механизме металлоорганического катали-

* См., например: Биометаллоорганическая химия/под ред. Ж. Жауэна; пер. с англ. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — *Прим. ред.*

за. Другая грань биометаллоорганической химии — создание сенсоров, меток, реагентов для диагностики и синтеза фармакологических препаратов. Кроме синтетических навыков это требует представлений о термодинамике и кинетике образования связей элемент—углерод, а также понимания окислительно-восстановительных процессов с участием металлоорганических соединений. Все эти аспекты обсуждаются в соответствующих разделах книги.

Следует отдельно остановиться на выбранных мной принципах цитирования: выбор ссылок основывается скорее на прагматических соображениях, а не на хронологии открытий. Часто опубликованные значительно позже подробные статьи или обзоры бывают более полезными для читателя, чем первая публикация об открытии в коротком сообщении. Однако для основополагающих достижений такие первичные ссылки по возможности приведены.

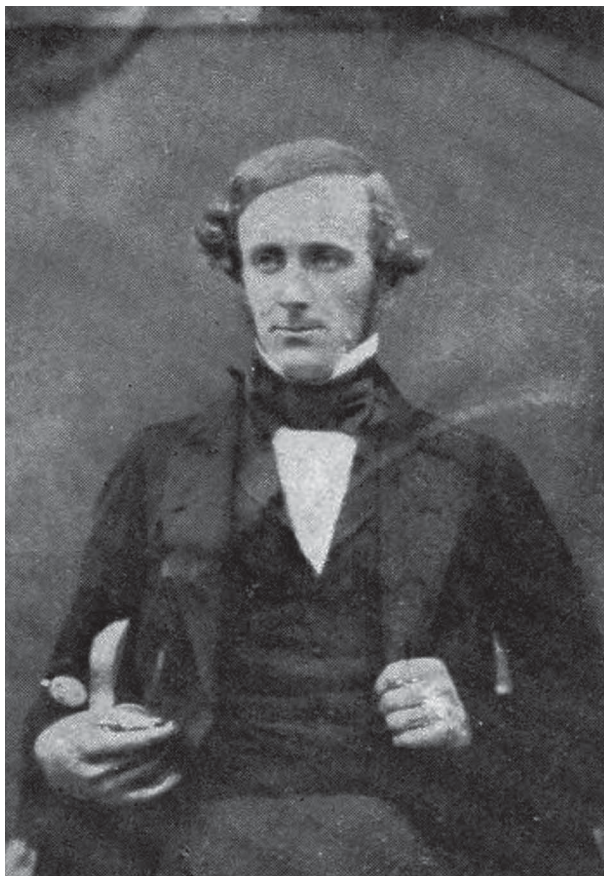
Написание этой книги было бы немыслимо без участия и советов многих коллег, имена которых уже были приведены в немецких и английских изданиях. Здесь особое место должно быть отведено Альбрехту Зальцеру, который был моим соавтором в ранних изданиях (1986—1992 гг.). В книге я сохранил во многом дух этих совместно написанных текстов и благодарен Альбрехту за чудесное ощущение работы рука об руку в те дни. Наконец, я выражаю свою особую благодарность Юрию Опруненко и Дмитрию Перекалину за огромный труд, связанный с переводом моей книги на русский язык.

К сожалению, я не говорю по-русски и поэтому мне трудно оценить качество русского текста, но, зная Юрия, я ни секунды не сомневаюсь в успехе. Я обязательно попрошу мою русскую жену Екатерину прочесть мне избранные отрывки из книги, чтобы по крайней мере получить представление о том, как «звучит» металлоорганическая химия по-русски.

Профессор Кристоф Эльшенбройх

Гармиш-Партенкирхен, Германия

Июнь 2010 г.



Сэр Эдвард Франкланд (1825—1899)

Первооткрыватель металлоорганической химии,
предложивший название этому научному направлению.

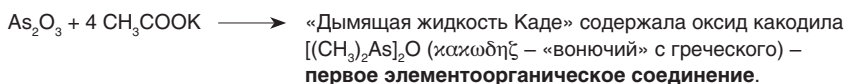
Фото сделано в год получения степени доктора философии (Ph. D.).

Германия, Марбург, 1849 г.

Введение

1 Ключевые открытия элементоорганической химии

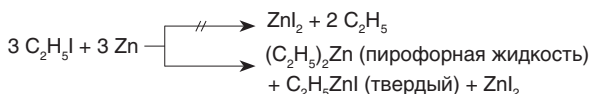
- 1760 Колыбель элементоорганической химии — Парижская армейская аптека. Именно там Каде (*Cadet*) работал над созданием невидимых чернил на основе растворов солей кобальта. Для их изготовления он использовал кобальтовые минералы, которые содержали As_2O_3 .



- 1825 Соль Цейзе (*Zeise*) $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ — первый олефиновый комплекс.

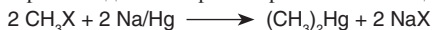
- 1840 Р. В. Бунзен (*R. W. Bunsen*) продолжил изучение соединений какодила, которые он назвал «алкарсинами». Легкость расщепления связи As—As в соединениях типа $\text{R}_2\text{As—AsR}_2$ позволила ему получить разнообразные производные, такие как, например, цианид какодила $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$, который Бунзен попробовал на вкус!

- 1849 Э. Франкланд (*E. Frankland*), будучи студентом Бунзена в Марбурге, попытался получить «этильный радикал» (какодил в то время тоже считали радикалом).



Франкланд был чрезвычайно искусен в работе с веществами, чувствительными к воздуху, — в качестве инертной атмосферы он использовал водород!

- 1852 Франкланд синтезировал органическое соединение ртути:



а также $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ в 1860 г. В дальнейшем реакции алкилирования с помощью R_2Hg и R_2Zn были использованы для синтеза множества элементоорганических соединений.

Франкланд также ввел понятие валентности и термин «металлоорганическая химия» (*organometallic*).

- 1852 К. Я. Лёвиг (*C. J. Löwig*) и М. Э. Швайцер (*M. E. Schweizer*) из Цюриха впервые синтезировали тетраэтилсвинец $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ с помощью реакции между этилиодидом и сплавом натрия со свинцом. Аналогичным способом они также получили $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Bi}$.

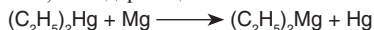
- 1859 В. Халвахс (*W. Hallwachs*) и А. Шафарик (*A. Schafarik*) открыли образование иодидов алкилалюминия:



- 1863 Ш. Фридель (*C. Friedel*) и Дж. М. Крафтс (*J. M. Crafts*) синтезировали алкилхлорсиланы:



- 1866 Дж. А. Ванклин (*J. A. Wanklyn*) разработал метод получения магнийорганических соединений, не содержащих галогенов:



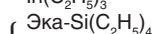
- 1868 М. П. Шютценбергер (*M. P. Schützenberger*) синтезировал первый комплекс металла с карбонильным лигандом — $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$.

- 1871 Д. И. Менделеев использовал элементоорганические соединения для проверки своего периодического закона. Например:

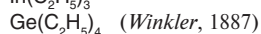
Были известны



Предсказаны

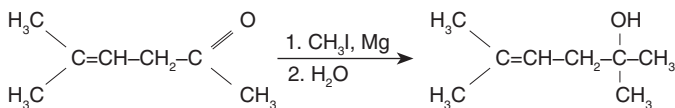


Открыты



1890 Л. Монд (*L. Mond*) использовал первый бинарный карбонил металла $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в промышленном процессе очистки никеля. Монд основал английскую компанию ICI (Imperial Chemical Industries) и стал известным коллекционером и меценатом.

1899 П. Барбье (*P. Barbier*) использовал магний вместо цинка в реакциях с алкилиодидами:



В дальнейшем эта реакция была детально изучена учеником Барбье — В. Гриньяром (*V. Grignard*), который получил за ее исследование Нобелевскую премию в 1912 г. (совместно с П. Сабатье (*P. Sabatier*)). Несмотря на то, что соединения RMgX были менее чувствительны к воздуху и влаге, чем ZnR_2 , они оказались более сильными алкилирующими агентами.

1901 Л. Ф. С. Киппинг (*L. F. S. Kipping*) синтезировал соединение $(\text{Ph}_2\text{SiO})_x$, которое назвал «дифенилсиликоном».

1909 У. Дж. Поуп (*W. J. Pope*) получил $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ — первое соединение с σ -связью углерод–переходный металл.

1909 П. Эрлих (*P. Ehrlich*) (лауреат Нобелевской премии 1908 г. за разработку химиотерапии) ввел в практику терапии сифилиса препарат салварсан — производное мышьяка.

1917 В. Шленк (*W. Schlenk*) с помощью переметаллирования получил **алкиллитиевые** реагенты:

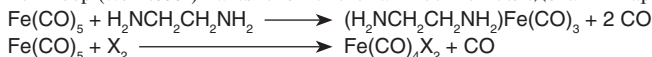


1919 Ф. Хайн (*F. Hein*), используя реакцию CrCl_3 с PhMgBr , синтезировал полифенилхромовые соединения. Впоследствии было обнаружено, что они имеют сэндвичевую структуру.

1922 Т. Мидгли (*T. Midgley*) и Т. А. Бойд (*T. A. Boyd*) предложили использовать $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ в качестве стабилизатора горения (антидетонатора) для машинного топлива.

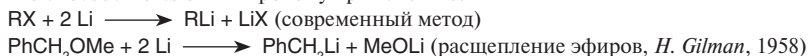
1927 А. Джоб (*A. Job*) и А. Кассал (*A. Cassal*) синтезировали $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

1928 В. Хибер (*W. Hieber*) начал свои систематические исследования карбониллов металлов:



1929 Ф. А. Панет (*F. A. Paneth*) нашел способ генерировать алкильные радикалы при пиролизе R_4Pb . Таким образом, Панет достиг цели, поставленной Франкландом в 1849 г.

1930 К. Циглер (*K. Ziegler*) разработал простой метод синтеза органических соединений лития, что способствовало их широкому применению:



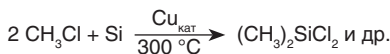
1931 В. Хибер (*W. Hieber*) получил первый гидридный комплекс переходного металла $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$.

1935 Л. Полинг (*L. Pauling*) предложил описание химической связи в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ на основе метода валентных связей.

1938 О. Рёлен (*O. Roelen*) открыл реакцию гидроформилирования (**оксо-процесс**).

1939 В. Реппе (*W. Reppe*) начал работу над каталитическими превращениями ацетиленов в присутствии комплексов переходных металлов.

1943 Э. Г. Рохов (*E. G. Rochow*) разработал «прямой синтез» алкилхлорсиланов, который сделал возможным их промышленное производство и применение. Работы Р. Мюллера (*R. Müller*) на эту же тему были прерваны Второй мировой войной.



1951 М. Дж. С. Дьюар (*M. J. S. Dewar*) предложил модель химической связи в олефиновых комплексах (позднее детально разработанную Дж. Чаттом (*J. Chatt*) и Л. А. Дункансоном (*L. A. Duncanson*) в 1953 г.).

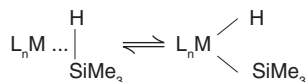
1951 П. Посон (*P. Pauson*, Великобритания) и С. А. Миллер (*S. A. Miller*, США) синтезировали первый сэндвичевый комплекс — ферроцен Cp_2Fe .

1952 Х. Гилман (*H. Gilman*) получил $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ — первое из соединений синтетически важного класса алкилкупратов.

- 1953 Г. Виттиг (*G. Wittig*) разработал новый метод синтеза олефинов из илидов фосфора и карбонильных соединений (Нобелевская премия 1979 г.).
- 1955 Э. О. Фишер (*E. O. Fisher*) открыл рациональный синтез дибензолхрома (C_6H_5)₂Cr.
- 1955 К. Циглер (*K. Ziegler*) и Г. Натта (*G. Natta*) разработали метод полимеризации этилена и пропилена при низком давлении с помощью смешанного катализатора из галогенидов переходных металлов и AlR_3 (Нобелевская премия 1963 г.).
- 1956 Г. Ч. Браун (*H. C. Brown*) открыл гидроборирование (Нобелевская премия 1979 г.).
- 1959 Я. Шмидт (*J. Smidt*) и В. Хафнер (*W. Hafner*) получили соединение $[(C_3H_5)PdCl]_2$, положив начало исследованиям π-аллильных комплексов переходных металлов.
- 1959 Р. Криги (*R. Criegee*) обнаружил возможность стабилизации циклобутадиена в комплексе $[(C_4Me_4)NiCl_2]_2$ в соответствии с теоретическим предсказанием Х. К. Лонге-Хиггинса (*H. C. Longuet-Higgins*) и Л. Оргела (*L. Orgel*), сделанным еще в 1956 г.
- 1960 М. Ф. Хоторн (*M. F. Hawthorne*) синтезировал икосаэдрический дианионный *клозо*-боран $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, предсказанный Х. К. Лонге-Хиггинсом в 1955 г.
- 1961 Д. Кроуфут-Ходжкин (*D. Crowfoot-Hodgkin*) с помощью рентгеноструктурного анализа установил наличие связи Co—C в витамине B_{12} (Нобелевская премия 1964 г.).
- 1963 Сразу несколько лабораторий США и России сообщили о получении *орто*-карборана $C_2B_{10}H_{12}$.
- 1963 Л. Васка (*L. Vaska*) получил комплекс иридия *транс*-(Ph_3P)₂Ir(CO)Cl, способный обратимо связывать кислород.
- 1964 Э. О. Фишер (*E. O. Fischer*) синтезировал первый **карбеновый** комплекс $(OC)_3W=C(OMe)Me$.
- 1965 Дж. Уилкинсон (*G. Wilkinson*) и Р. С. Коффи (*R. S. Coffey*) разработали катализатор гомогенного гидрирования алкенов — комплекс $(Ph_3P)_3RhCl$.
- 1965 Р. Петит (*R. Pettit*) синтезировал комплекс $(C_4H_4)Fe(CO)_3$, в котором антиароматический циклобутадиен стабилизирован за счет координации с металлом.
- 1965 Дж. Цуджи (*J. Tsuji*) открыл первую реакцию Pd-катализируемого C—C-сочетания.
- 1967 Дж. Уилкинсон (*G. Wilkinson*) стабилизировал реакционноспособную молекулу CS в родиевом комплексе $(Ph_3P)_3Rh(CS)Cl$.
- 1968 А. Стрейтвизер (*A. Streitwieser*) получил ураноцен (C_8H_8)₂U.
- 1969 П. Л. Тиммс (*P. L. Timms*) осуществил синтез комплексов переходных металлов при помощи совместной конденсации паров металла и лиганда.
- 1969 А. Е. Шилов обнаружил H/D-обмен в алкенах в гомогенном растворе, катализируемый солями Rn^{II} . Таким образом он положил начало успешно развивающейся сегодня области исследований **CН-активации**.
- 1970 Дж. Уилкинсон синтезировал кинетически стабильные алкильные комплексы переходных металлов за счет блокировки β-элиминирования.
- 1972 Р. Ф. Хек (*R. F. Heck*) открыл замещение винильного атома водорода на арильную, бензильную или винильную группу в реакциях соответствующих галогенидов, катализируемых палладием. Впоследствии этот метод превратился в одну из наиболее важных именных реакций в металлоорганической химии.
- 1972 Г. Вернер (*H. Werner*) синтезировал первый трехпалубный сэндвичевый комплекс $[(C_5H_5)_3Ni_2]^+$.
- 1973 Э. О. Фишер получил первый **карбиновый комплекс** $I(OC)_4Cr=CR$.
- 1973 Нобелевская премия присуждена Э. О. Фишеру и Дж. Уилкинсону.
- 1976 Нобелевская премия присуждена У. Н. Липскомбу (*W. N. Lipscomb*) за теоретическое и экспериментальное обоснование строения и природы химической связи в боранах.
- 1976 М. Ф. Лапперт (*M. F. Lappert*) синтезировал соединение $[(Me_3Si)_2CH]_2Sn=Sn[CH(SiMe_3)_2]$ — первый диметаллаалкен непереходных элементов.
- 1979 Г. Кёпф (*H. Köpf*) и П. Кёпф-Майер (*H. Köpf-Maier*) обнаружили, что дихлорид титаноцена (C_5H_5)₂TiCl₂ препятствует развитию рака.
- 1980 Г. Бок (*H. Bock*) синтезировал и изучил свойства силабензола C_5H_5SiH в газовой фазе. Впоследствии это соединение было изолировано в низкотемпературной матрице Г. Майером (*G. Maier*) в 1982 г.
- 1981 Р. Вест (*R. West*) получил первое стабильное соединение с **двойной связью кремний—кремний** $(Mes)_2Si=Si(Mes)_2$.
- 1981 Нобелевская премия присуждена К. Фукуи (*K. Fukui*) и Р. Хоффману (*R. Hoffmann*). Последний разработал полуэмпирическую концепцию (изолабальную аналогию), основанную на моле-

кулярных орбиталей, которая позволила с общих позиций обсуждать геометрию и реакционную способность органических, неорганических и металлоорганических молекул.

- 1981 Г. Беккер (*G. Becker*) синтезировал первое соединение с тройной связью углерод—фосфор $t\text{-Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$.
- 1982 Р. Г. Бергман (*R. G. Bergman*) открыл межмолекулярную реакцию комплексов переходных металлов с алканами (**CН-активацию**).
- 1985 В. Камински (*W. Kaminsky*) и Г. Бринтцингер (*H. Brintzinger*) ввели в практику новое поколение катализаторов для изотактической полимеризации пропилена, основанных на смеси метилалюмоксана (MAO) и хирального цирконоцандихлорида.
- 1986 Р. Нойори (*R. Noyori*) разработал реакцию энантиоселективного присоединения реагентов R_2Zn к карбонильным соединениям.
- 1989 П. Ютци (*P. Jutz*) синтезировал декаметилсиликоцен Cr^*Si .
- 1989 Г. Шнёкель (*H. Schnöckel*) получил соединения типа AlCl (сольват), которые он в дальнейшем использовал для развития химии комплексов одновалентного алюминия, например для синтеза Cr^*Al_4 (в 1991 г.).
- 1991 В. Уль (*W. Uhl*) получил анионный икосаэдрический *клозо*-алан $[\text{i-Bu}_{12}\text{Al}_{12}]^{2-}$.
- 1993 Д. Мильштейн (*D. Milstein*) опубликовал сообщение о внедрении родия в связь C—C (**C—C-активации**).
- 1994 С. Хардер (*S. Harder*) синтезировал самый легкий металлоцен — анион литиоцена $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Li}]^-$.
- 1995 А. Х. Зевайл (*A. H. Zewail*) исследовал разрыв связей M—M и M—CO в молекуле карбонила марганца $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в фемтосекундном (10^{-15} с) масштабе времени при помощи пульсирующего лазера (Нобелевская премия 1999 г.).
- 1995 Г. Кубас (*G. Kubas*) получил первый σ -комплекс силана и изучил его таутомерное превращение в гидридосилильную форму:



Эти результаты оказались особенно важными для понимания механизма **CН-активации**.

- 1996 Ф. П. Пауэр (*Ph. P. Power*) синтезировал первый герминовый комплекс с тройной связью молибден—германий.
- 1997 К. К. Камминс (*C. C. Cummins*) получил «комплекс углерода» $[(\text{R}_2\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{C}]^-$, в котором атом С выступает в качестве простейшего лиганда.
- 1997 Г. М. Робинсон (*G. M. Robinson*) синтезировал соль $\text{Na}_2[\text{Ar}-\text{GaGa}-\text{Ar}]$ и постулировал образование тройной связи галлий—галлий в анионе. (Этот анион представляет уникальный пример стерического экранирования лабильного структурного фрагмента.)
- 1999 У. Хо (*W. Ho*) провел мониторинг дегидрирования единичных молекул этилена на поверхности Ni(110) с помощью сканирующего туннельного микроскопа (STM) и неупругой электрон-туннелирующей спектроскопии (IETS).
- 2001 Нобелевская премия присуждена К. Б. Шарплессу (*K. B. Sharpless*), В. С. Ноулсу (*W. S. Knowles*) и Р. Нойори (*R. Noyori*) за работы в области энантиоселективного катализа.
- 2004 Э. Кармона (*E. Carmona*) сообщил о получении декаметилдидцинкоцена $\text{Cr}^*\text{Zn}-\text{ZnCr}^*$ — первого соединения со свободной (не стабилизированной мостиками) связью $\text{Zn}^{\text{I}}-\text{Zn}^{\text{I}}$.
- 2004 А. Секигучи (*A. Sekiguchi*) полностью охарактеризовал первое соединение с тройной связью кремний—кремний $\text{R}-\text{Si}\equiv\text{Si}-\text{R}$, завершив таким образом серию соединений $\text{R}-\text{E}\equiv\text{E}-\text{R}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).
- 2005 Нобелевская премия присуждена И. Шовену (*Y. Chauvin*), Р. Р. Шроку (*R. R. Schrock*) и Р. Г. Граббсу (*R. H. Grubbs*) за исследование механизма и разработку реакции каталитического метатезиса олефинов.
- 2005 Ф. П. Пауэр синтезировал первое соединение с пятикратной связью между атомами хрома $\text{Ar}-\text{CrCr}-\text{Ar}$ (— *Перев.*).
- 2007 Нобелевская премия присуждена Г. Эртлу (*G. Ertl*) за работы по изучению абсорбции и активации малых углеродсодержащих молекул (CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4) на металлах и оксидных катализаторах.
- 2010 Нобелевская премия присуждена Р. Хеку (*R. F. Heck*), Е. Негиши (*E. Negishi*) и А. Сузуки (*A. Suzuki*) за катализируемые палладием реакции кросс-сочетания.

2 Классификация элементоорганических соединений по электроотрицательности элементов

Металлоорганические соединения характеризуются наличием направленных и более или менее полярных связей $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ между металлом и атомом углерода. Во многих аспектах органическая химия элементов B, Si, P, As, Se и Te сходна с химией родственных им металлов (Al, Ge,...). Поэтому в литературе часто употребляется термин **элементоорганические соединения** для того, чтобы включить в рассмотрение как металлы, так и неметаллы.

Удобная классификация элементоорганических соединений основана на характере связи M—C (где M означает металл, либо неметалл):


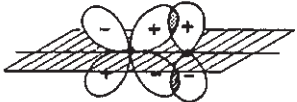
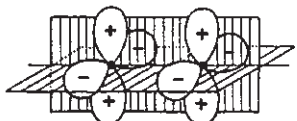
1	Ковалентные многоцентровые связи																18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**															
Ионные связи			Ковалентные связи σ -M-C наряду с π -M-C										Ковалентные связи в основном σ -M-C, реже π -M-C				

* Лантаноиды: связи M—C в основном ионные

** Актиноиды: связи M—C в основном ковалентные

Благодаря близкой электроотрицательности углерода $EN(C)$ и водорода $EN(H)$ разделение элементоорганических соединений на ионные и ковалентные имеет сильное сходство с аналогичной классификацией гидридов.

Типы связей

Перекрытие	Число узловых плоскостей	Тип связи	Пример
	0	σ	>B-CH_3
	1	π	$(\text{CO})_5\text{Cr=CR}_2$
	2	δ	$[\text{R}_4\text{Re}\equiv\text{ReR}_4]^{2-}$

Для оценки **полярности** связи между элементами обычно используют различие их **электроотрицательностей**. Значения электроотрицательности, приведенные в таблице, определены термохимическим методом Полинга.

H 2.2																	
Li	Be															B	C
1.0	1.6															2.0	2.5
Na	Mg															Al	Si
0.9	1.3															1.6	1.9
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.6	1.8	1.9	1.9	1.9	1.7	1.8	2.0	2.2	2.6	2.9	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.2	1.3	1.6	2.1	1.9	2.2	2.3	2.2	1.9	1.7	1.8	1.8	2.0	2.1	2.6	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0.8	0.9	1.1	1.3	1.5	2.3	1.9	2.2	2.2	2.3	2.5	2.0	1.6	1.9	2.0	2.0	2.2	
Лантаноиды: 1.1–1.3																	
Актиноиды: 1.1–1.3																	

Источник: L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3d Ed., Ithaca (1960); A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.

Концепция электроотрицательности весьма неоднозначна. Проблема кроется не только в методе ее определения, но также и в выборе подходящей шкалы для конкретной рассматриваемой проблемы. В этом разделе мы обсудим лишь несколько аспектов концепции электроотрицательности, важных для элементоорганической химии.

- В отличие от гидридов элементов для соединений со связью элемент–углерод необходимо учитывать, что электроотрицательность углерода EN(C)

зависит от **гибридизации атома**. Так как s-электроны испытывают большее притяжение к ядру, чем p-электроны, $EN(C)$ возрастает с увеличением s-характера гибридной орбитали: $EN(C_{sp^3}) = 2,5$ для sp^3 -гибридизованного атома углерода, $EN(C_{sp^2}) = 2,7$ (сравнимо с электроотрицательностью атома серы), $EN(C_{sp}) = 3,29$ (сравнимо с электроотрицательностью атома хлора). Это изменение коррелирует с возрастающей СН-кислотностью ($C_2H_6 < C_2H_4 < C_2H_2$) и позволяет предположить, что полярность связи М—С в алкинильных комплексах металлов (см. разд. 14.1) значительно выше по сравнению с алкильными комплексами.

- Электроотрицательность элемента увеличивается с возрастанием его **степени окисления**. Эта зависимость неодинаково оценивается различными шкалами. Например, $EN(Ti^I, Ti^{III}) = 1,62, 2,04$ (*Pauling*) и 0,99, 2,55 (*Sanderson*).
- Похожая ситуация наблюдается для зависимости электроотрицательности атома от связанных с ним заместителей, которые могут индуцировать частичный положительный или отрицательный заряд. Это явление привело к необходимости введения термина **электроотрицательности группы** EN_G (*Bratsch*, 1985). Например, $EN_G(CH_3) = 2,31$, $EN_G(CF_3) = 3,47$. Другой пример — различная электроотрицательность групп Et_3Ge и Cl_3Ge , которая приводит к обращению полярности связи Ge—H (см. с. 161).

В химии переходных металлов фрагменты L_nM можно рассматривать аналогичным образом: электроотрицательность $EN(L_nM)$ будет возрастать с уменьшением π -донорного и возрастанием π -акцепторного характера лигандов L .

- В 1934 г. Малликен (*Mulliken*) предложил новую шкалу, в которой он попытался связать электроотрицательность со свойствами отдельного атома: $EN = (IP_x + EA_x)/2$ (где IP_x — потенциал ионизации, а EA_x — сродство к электрону атома в **валентном состоянии** X). Хотя этот подход казался интуитивно верным, проблема новой шкалы заключалась в определении характеристик валентного состояния, которое не является основным состоянием изолированного атома и, следовательно, не может быть напрямую исследовано спектроскопией. Вместо этого, валентное состояние можно представить средневзвешенным набором нескольких стационарных состояний (*Bratsch*, 1988). Несмотря на эти трудности, значение шкалы Малликена возрастает в последнее время в связи с тем, что все больше надежных величин EA можно получить с помощью современных экспериментальных методов.
- Более удачной концепцией, основанной на изначальном определении Малликена, оказалась **орбитальная электроотрицательность** (*Hinze, Jaffe*, 1963, 1996), которая определяется как $EN_i = -(\delta E/\delta n_i) = (\delta E/q_i)$, где n_i — заселенность орбитали, q_i — заряд атомной орбитали i , а E — энергия атома в данном валентном состоянии. Значение EN_i имеет размерность электрического потенциала атомной орбитали i по отношению к электрону до образования связи. Это находится в соответствии с определением электроотрицательности по Полингу (EN_p) как силы, с которой атом в молекуле притягивает к себе электроны связи. Тот факт, что атом в общем случае имеет несколько валентных орбиталей, приводит к нескольким (различным) значениям EN_i . Однако это «усложнение» концепции хорошо отражает реальность,

что было показано на примере некоторых соединений фосфора, мышьяка и сурьмы (Michl, 1989). Для интерпретации УФ и МСД спектров гетероаренов C_5H_5X ($X = P, As, Sb$) — гомологов пиридина C_5H_5N (см. с. 211 и далее) требовалось предположить, что возмущение ароматической системы вызвано π -акцепторным эффектом атомов P, As и Sb. Это привело исследователей к заключению, что электроотрицательность р-орбиталей этих элементов выше, чем у углерода, в отличие от значений, приведенных в различных EN-шкалах. Такое мнимое противоречие можно легко устранить, если предположить, что атом фосфора является σ -донором электронов по отношению к углероду. В этом случае уменьшение экранирования заряда ядра понижает энергию р-орбитали фосфора и соответственно увеличивает ее электроотрицательность.

Обсуждая применение концепции электроотрицательности в элементоорганической химии, нужно рассматривать отдельно соединения переходных и непереходных элементов. Для химии **s-** и **p-элементов** качественное описание связи, основанное на значениях EN образующих ее атомов, вполне приемлемо. Однако при этом должна использоваться суммарная электроотрицательность органической группы, поскольку EN атома углерода может колебаться в очень широких пределах в зависимости от гибридизации и природы заместителей. Кроме того, необходимо различать σ - и π -электроотрицательность.

Применение концепции электроотрицательности для **d-** и **f-элементов** гораздо более ограничено. Лимитирующим фактором является малое отличие значений EN для различных переходных металлов, и особенно для лантаноидов и актиноидов. Более того, в этом случае абсолютно необходимо использовать электроотрицательность группы вместо электроотрицательности атома, поскольку на характер связи в комплексах переходных металлов исключительно сильно влияют свойства фрагмента L_nM . Подходящий пример можно взять из координационной химии: потенциал окисления $E^*[L_nCo(III/II)]$ в зависимости от природы лигандов изменяется от -0.80 В ($L = CN^-$) до $+1.83$ В ($L = H_2O$). Было бы совершенно неуместным и непрактичным объяснять эти значения исходя из электроотрицательности изолированного атома кобальта.

Ограничения концепции электроотрицательности в ее первоначальном виде для элементоорганических соединений можно также продемонстрировать при сравнении пары аналогичных производных непереходного и переходного элементов. Бериллоцен $(C_5H_5)_2Be$ чрезвычайно чувствителен к влаге и воздуху, в то время как ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$ совершенно инертен, хотя электроотрицательность центральных атомов (по Полингу) очень близка $EN_p(Be) = 1.6$, $EN_p(Fe) = 1.8$.

Суммируя вышесказанное, можно утверждать, что химия соединений непереходных элементов определяется группой, к которой принадлежит элемент, в то время как химия комплексов переходных металлов больше зависит от природы связанных с ним лигандов. Именно поэтому материал в гл. 4–11 расположен в соответствии с Периодической системой Менделеева, тогда как гл. 13–17 упорядочены по типу лиганда.

3 Энергия, полярность и реакционная способность связи элемент—углерод

При обсуждении свойств элементоорганических соединений важно провести различие между **термодинамическими** (стабильность/нестабильность) и **кинетическими** (инертность/лабильность) факторами.

Соединения с одинарной связью М—С встречаются среди всех элементов Периодической системы (*Например:* MgMe_2 , PMe_3 , MeBr , WMe_6 , $[\text{LaMe}_6]^{3-}$).

Таблица 1. Типичные длины связей М—С (d , пм) и рассчитанные ковалентные радиусы (r) для непереходных элементов ($r = d - r_{\text{C}} = d - 77$). Данные приведены для соединений с углеродом в sp^3 -гибридизованном состоянии

Группа											
2, 12			13			14			15		
M	d	r	M	d	r	M	d	r	M	d	r
Be	179	102	B	156	79	C	154	77	N	147	70
Mg	212	137	Al	197	120	Si	188	111	P	187	110
Zn	196	119	Ga	198	121	Ge	195	118	As	196	119
Cd	211	134	In	223	146	Sn	217	140	Sb	212	135
Hg	210	133	Tl	225	148	Pb	224	147	Bi	226	149

Источник: *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, 1, 10.

3.1. Стабильность соединений непереходных элементов

По сравнению со связями М—N, М—O и М—Hal связь М—С достаточно **слабая**. Именно благодаря легкому образованию и разрыву этой связи элементоорганические реагенты так широко используются в синтезе. Так как значения энтропии для элементоорганических соединений известны редко, то при оценке термодинамической стабильности вместо свободной энергии образования $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}$ используют энтальпию образования $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$. Решающим фактором, приводящим к небольшим (как положительным, так и отрицательным) значениям $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ для элементоорганических соединений, является высокая энергия связи составляющих элементов (М, С, Н) в их стандартных состояниях.

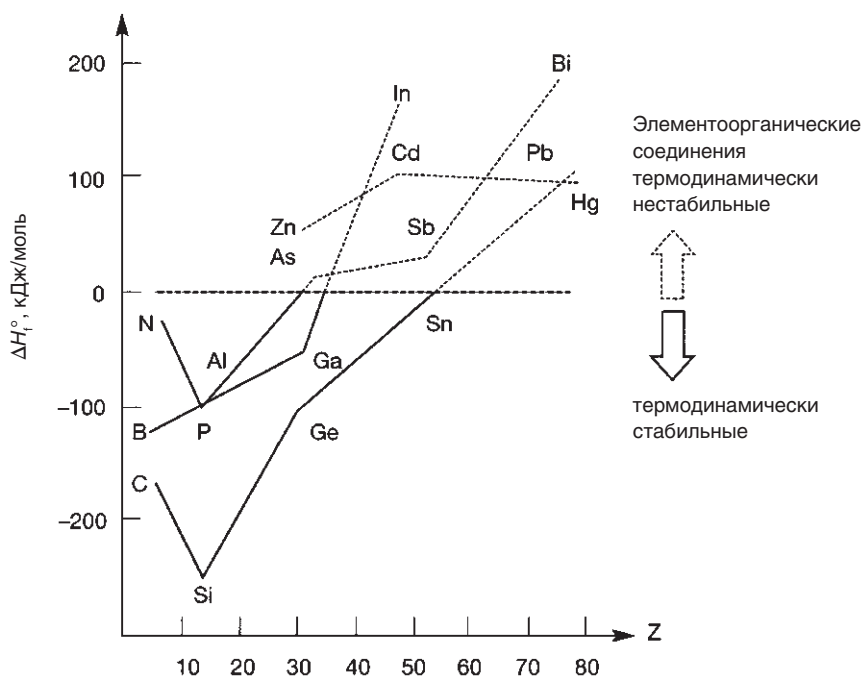
Использование средней энергии связи $\bar{D}(\text{M—C})$ для оценки реакционной способности элементоорганических соединений ограничено тем, что значения энергий последовательного разрыва связей $D_{1,2,\dots,n}$ могут существенно отличаться

Таблица 2. Стандартная энтальпия образования ΔH_f° (кДж/моль) и средняя энергия связи $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$ метильных производных различных элементов в газовой фазе со значениями $\bar{D}(\text{M}-\text{X})$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{O}$

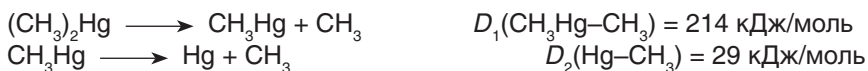
Группа											
12			13			14			15		
MMe_2			MMe_3			MMe_4			MMe_3		
M	ΔH_f°	\bar{D}	M	ΔH_f°	\bar{D}	M	ΔH_f°	\bar{D}	M	ΔH_f°	\bar{D}
Zn	50	117	B	-123	365	C	-167	358	N	-24	314
			Al	-81	274	Si	-245	311	P	-101	276
			Ga	-42	247	Ge	-71	249	As	13	229
			In	173	160	Sn	-19	217	Sb	32	214
Cd	106	139	Tl	-	-	Pb	136	152	Bi	194	141
Hg	94	121									
Для сравнения:			B-O		526	Si-O		452	As-O		301
			B-Cl		456	Si-Cl		381	Bi-Cl		274
			Al-O		500	Si-F		565			
			Al-Cl		420	Si-Cl		323			

Источник данных о $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$: *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, 1, 5.

Источник данных о $\bar{D}(\text{M}-\text{X})$: J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., N.Y. (1983) A-32.



от среднего $\bar{D} = (1/n) \sum_{i=1}^n D_i$. Величины D_i для диметилртути могут служить хорошим примером (см. также с. 73):



Представленные в табл. 2 данные для метильных производных являются приблизительными, поскольку они могут изменяться в различном химическом окружении. Разумеется, энергия связи $L_n\text{M}-\text{CX}_3$ колеблется в зависимости от степени окисления и лигандного окружения атома металла, а также от природы заместителей X у атома углерода. Кроме того, стерические (например, в случае $X = \text{CH}_3$) и электронные (например, в случае $L = \pi$ -акцепторный лиганд, $X = \text{F}$) эффекты также вносят свой вклад в отклонение от табличных значений.

Исходя из этого, можно сделать следующие обобщения:

• **Энергия связи M–C изменяется в широких пределах**

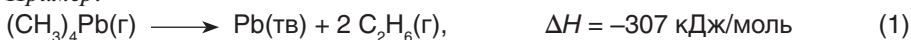
Соединение	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$
$\bar{D}(\text{M}-\text{C})$, кДж/моль	365	229	141
Связь	сильная	средняя	слабая

- **Средняя энергия связи $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$** для непереходных элементов уменьшается с увеличением атомного номера. Эта тенденция также сохраняется для связей с другими элементами второго периода. Такое поведение можно объяснить увеличением разности между радиусами связанных атомов и соответственно ухудшением перекрывания атомных орбиталей, образующих связь M–C.
- **Ионные связи M–C** встречаются в тех случаях, когда элемент имеет особенно низкую электроотрицательность, а карбанион обладает высокой стабильностью. Примеры: $\text{Na}^+[\text{C}_3\text{H}_5]^-$, $\text{K}^+[\text{CPh}_3]^-$, $\text{Na}^+[\text{C}\equiv\text{CH}]^-$
- **Многоцентровые связи** («электронодефицитные связи») образуются в тех случаях, когда валентная оболочка элемента заполнена менее чем на половину и катион M^{n+} имеет сильное поляризующее влияние, т. е. имеет высокое отношение заряда к радиусу (z/r). Например, $[\text{LiCH}_3]_4$, $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$ и $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ образуют 2-электронные 3-центровые ($2e3c$) связи M–C–M, в то время как соединения типа $\text{K}^+[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^-$ имеют преимущественно ионную природу.

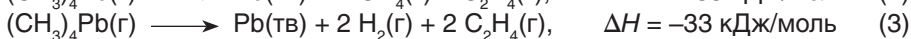
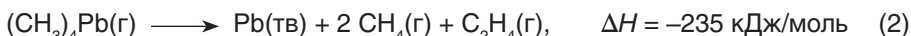
3.2. Лабильность соединений непереходных элементов

Прогноз термического поведения элементоорганических соединений, основанный на стандартных энтальпиях образования, имеет ограниченную силу, поскольку они, как правило, разлагаются не на составляющие их элементы, а более сложным путем.

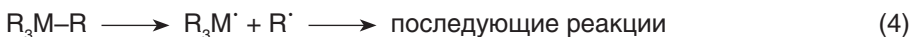
Пример:



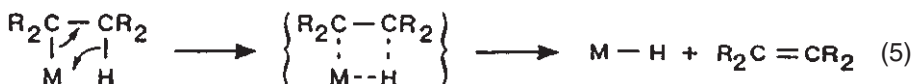
Слагаемыми движущей силы этой реакции являются высокая энтальпия образования продукта $\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6)$, а также положительный энтропийный фактор $\Delta S > 0$. Кроме реакции (1) были также установлены альтернативные пути термоллиза тетраметилсвинца:



Образование алкенов в реакционной смеси указывает, что помимо **гомолитического разрыва** связи



происходит **β-элиминирование**



Согласованный характер механизма реакции (5) способствует понижению энергии активации. Однако такой процесс возможен лишь для молекул, имеющих атом водорода в β-положении. Именно поэтому температура разложения $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ выше, чем у $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (с. 184).

Другим условием β-элиминирования является наличие у элемента свободной валентной орбитали, которая могла бы взаимодействовать с парой электронов связи $\text{C}_\beta\text{---H}$. По этой причине процесс β-элиминирования протекает легче для соединений элементов 1-й, 2-й и 13-й групп (валентная конфигурация s^1 , s^2 и s^2p^1 соответственно), чем для соединений элементов 14-й, 15-й и 16-й групп (s^2p^2 , s^2p^3 и s^2p^4 соответственно). В случае, если бинарное элементоорганическое соединение имеет координационную вакансию, β-элиминирование можно блокировать (и увеличить термическую стабильность соединения) с помощью образования аддукта с основанием Льюиса (например, $(\text{bipy})\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{bipy} = 2,2'$ -бипиридил). β-Элиминирование играет также ключевую роль в химии соединений переходных металлов (см. разд. 13.2).

Как и органические соединения, все элементоорганические производные **термодинамически неустойчивы** к окислению до MO_n , CO_2 и H_2O . Несмотря на это, легкость обращения с разными элементоорганическими соединениями на воздухе значительно различается, что можно объяснить их различной **кинетической стабильностью (инертностью)**. Пример:

	Теплота сгорания, кДж/моль	Термодинамическая устойчивость	Кинетическая устойчивость	Устойчивость на воздухе
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-1920	нестабилен	лабилен	пирофорен
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	-3590	нестабилен	инертен	устойчив

Особенно лабильны по отношению к O_2 и H_2O элементоорганические соединения с неподеленными электронными парами, свободными валентными орбиталями и/или сильнополярными связями М–С. Для сравнения:

	На воздухе	В воде	Причина
Me_3In	пирофорен	гидролизует	Координационная ненасыщенность индия, полярная связь In–C
Me_4Sn	инертен	инертен	Атом олова хорошо экранирован, связь Sn–C имеет низкую полярность
Me_3Sb	пирофорен	инертен	Неподеленная электронная пара на атоме Sb
Me_3B	пирофорен	инертен	Электронная ненасыщенность бора снижена за счет гиперконъюгации, связь B–C имеет низкую полярность
$(Me_3Al)_2$	пирофорен	гидролизует	Электронная ненасыщенность в мономерной форме, возможность нуклеофильной атаки в димере по орбиталям $3d(Al)$ или $\sigma^*(Al-C)$, полярная связь Al–C
SiH_4	пирофорен	гидролизует	Кремний стерически не экранирован и имеет высокую электронную плотность
$SiCl_4$	инертен	гидролизует	Полярная связь Si–Cl, кремний имеет низкую электронную плотность, возможна нуклеофильная атака по орбиталям $3d(Si)$ или $\sigma^*(Si-C)$
$SiMe_4$	инертен	инертен	Кремний стерически экранирован, полярность связи Si–C незначительна

В заключение необходимо сказать, что этот краткий обзор содержит лишь несколько общих соображений, которые необходимо учитывать в каждом конкретном случае.

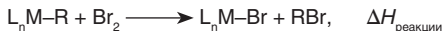
Дополнение 1. Откуда мы получаем информацию о энергии связи элемент–углерод?

В то время как детальная информация о структуре, спектральных данных и реакционной способности элементоорганических соединений является широко доступной, наши знания об их термодинамических характеристиках (например, энергиях связи) значительно более ограничены. Подчас остается неясным, кинетически- или термодинамически-контролируемый продукт образуется в исследуемой реакции. В этом разделе приведено пять примеров демонстрирующих разнообразие методов, используемых для определения энергии связи М–С (*Marks*, 1990).

1. Классическая калориметрия (*Skinner*, 1982)

Классическая калориметрия основана на измерении теплоты сгорания. Этот метод был, в частности, использован для определения стандартной энтальпии образования диметилцинка вскоре после его открытия (*Guntz*, 1887). Известные стандартные энтальпии образования продуктов вычитаются из измеренной теплоты сгорания, что дает стандартные энтальпии образования реагентов. Последние величины позволяют определить неизвестные энтальпии связей $\Delta H(M-C)$. Для использования этого метода необходима стехиометрическая реакция. Трудность заключается в неравновесном процессе горения элементоорганических соединений и анализе образующихся продуктов. Кроме

того, разделение суммарной энергии на энергии индивидуальных связей М—С часто также оказывается проблематичным. Хорошей альтернативой классической калориметрии сжигания является термохимический мониторинг реакций в растворе, например реакции бромирования элементоорганических соединений.



$$D(L_n M-R)_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реакции}} + D(L_n M-Br)_{\text{раств}} + D(R-Br)_{\text{раств}} - D(Br_2)_{\text{раств}}$$

Варьируя заместитель R, с помощью измеренной теплоты реакции $\Delta H_{\text{реакции}}$ можно оценить относительные энергии связей $D(L_n M-R)$ или абсолютные значения, если известны величины $D(L_n M-Br)$.

2. Фотоакустическая микрокалориметрия (PhotoAcoustic microCalorimetry, PAC) (Peters, 1988)

Раствор субстрата подвергают короткому воздействию лазерного пучка с энергией E_{hv} (обычное время — 10 нс). Излучение поглощается субстратом и приводит к гомолитическому разрыву связи:



Разница между энергией фотонов E_{hv} и энергией диссоциации связи $\Delta H_{\text{реакции}}$ высвобождается в виде тепловой энергии среды. Эта энергия образует волну сжатия, которая детектируется при помощи пьезоэлектрического преобразователя волн, находящегося у стенки сосуда. Амплитуда волны сжатия пропорциональна высвободившейся тепловой энергии $\Delta H_{\text{набл}}$. Значение квантового выхода Φ используется для учета части поглощенного света, не вызвавшего фотодиссоциацию. Основными достоинствами этого метода являются:

- Точное определение энтальпии отдельной конкретной связи в молекуле в отличие от классической калориметрии, которая нуждается в дополнительной процедуре разделения общей энтальпии на энергии отдельных связей.
- Сравнение результатов с измерениями в газовой фазе позволяет получить информацию об эффектах сольватации.
- Фотоакустические эксперименты с разрешением по времени дают не только термодинамическую, но и кинетическую информацию, если последующие реакции также происходят с выделением тепла и образуют в среде волну сжатия.

Трудность применения этого метода для элементоорганических молекул заключается в том, что квантовый выход диссоциации Φ часто слишком мал или заранее не известен. Кроме того, неоднозначная фотохимия соединений переходных металлов также препятствует использованию PAC.

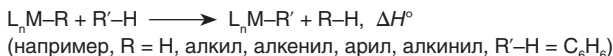
Одним из примеров применения метода PAC является определение энергии связи Co—C (150 кДж/моль) в молекулах семейства витамина B₁₂ в физиологической среде (Grabowski, 1999).

3. Анализ зависимости положения равновесия от температуры

Анализ зависимости состава равновесной смеси от температуры позволяет определить энтальпию реакции методом уравнения Вант-Гоффа:

$$d \ln K / dT = \Delta H^{\circ} / RT^2$$

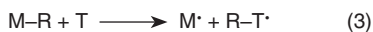
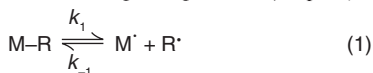
Подобное исследование реакции метатезиса



с различными заместителями R позволяет построить шкалу относительной энтальпии связи $D(M-C)$. Этот способ был успешно использован для соединений ранних переходных металлов (Bercaw, 1988). Однако широкое применение метода для элементоорганических соединений ограничено, поскольку достаточно трудно найти подходящую систему, которая быстро достигает равновесия, а также обладает достаточной стабильностью в широком температурном диапазоне.

4. Кинетические методы

Другим подходящим способом определения энергии связи М–С является измерение активационных параметров гомолитической диссоциации в растворе с помощью мониторинга температурной зависимости скорости реакции (Halpern, 1988).



$$D(\text{M-R}) = \Delta H^\circ_{-1} - \Delta H^\circ_{-1} \quad (4)$$

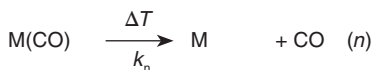
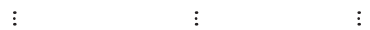
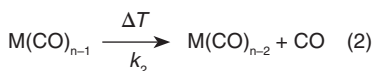
Если точно установлено, что реакция протекает через гомолитическое расщепление (а не через элиминирование алкена, как это часто бывает для элементоорганических соединений), то можно измерить энтальпию активации разрыва (ΔH°_{-1}) и рекомбинации (ΔH°_{-1}) связи. Разность между этими двумя значениями (4) является энергией связи $D(\text{M-R})$. Этот метод редко используется на практике, так как экспериментальное определение ΔH°_{-1} весьма затруднительно. Вместо этого рекомбинацию (k_{-1}) подавляют путем добавления в реакционную смесь ловушки радикалов Т (дополнительным преимуществом такого подхода является образование продукта перехвата R-T^\cdot , который доказывает гомолитический характер реакции). Энергия связи $D(\text{M-R})$ в этом случае приблизительно равна энтальпии активации прямой реакции ΔH°_{-1} . Верность соотношения $\Delta H^\circ_{-1} \approx D(\text{M-R})$ также подтверждается эндотермическим эффектом разрыва связи (k_1), который свидетельствует о малом активационном барьере обратной реакции и соответственно малом значении ΔH°_{-1} . В этом случае, согласно постулату Хэммонда (Hammond, 1955), переходное состояние больше похоже на продукты реакции, чем на исходные вещества. Если подходящей ловушкой радикалов Т найти не удастся, то величину ΔH°_{-1} в уравнении (4) можно аппроксимировать энтальпией активации вязкого течения растворителя (8–20 кДж/моль), так как процесс рекомбинации (k_{-1}) контролируется диффузией. Изложенный метод нашел широкое применение для определения энергии связи $D(\text{Co-C})$ в серии комплексов, моделирующих коэнзим витамина B_{12} . Соответствующее исследование для природных субстратов было проведено Брауном (Brown, 1984), причем гомолитический разрыв связи Co-C индуцировался B_{12} -зависимой рибонуклеотидной редуктазой.

В другом исследовании, использовавшем этот метод, энергия связи $D(\text{M-CO})$ была приравнена к энтальпии активации ΔH°_{-1} индуцированного лазером пиролиза карбониллов металлов $\text{M}(\text{CO})_n$ в газовой фазе (Smith, 1984).

Оценочное значение параметра $D(\text{M-CO})$ можно получить из активационного барьера замещения карбонильных лигандов в растворе:



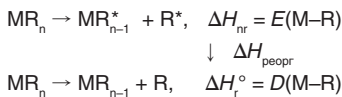
если предположить, что механизм реакции диссоциативный. Однако часто ассоциативный механизм также нельзя исключить, что, конечно, сказывается на надежности такой оценки. Более достоверны данные экспериментов в газовой фазе, в которых возможен только мономолекулярный разрыв связи M-CO .



В большинстве случаев (но не во всех) первая молекула CO наиболее прочно связана с $\text{M}(\text{CO})_n$. Поэтому уравнение (1) представляет скоростьопределяющую стадию пиролиза $\text{M}(\text{CO})_n$. Скоростью обратной реакции k_{-1} можно пренебречь, так как $k_1 < k_2, k_3, \dots k_n$, а равновесные концентрации про-

межоточных веществ малы. Более того, на кинетику распада не влияет добавление CO, следовательно, обратная реакция действительно не играет роли. Поэтому соотношение $\Delta H^*_1 \approx D(\text{M}-\text{C})$ остается верным и в этом случае. Кинетический анализ для газового пиролиза также предпочтителен, поскольку дает значения $D(\text{M}-\text{CO})$ индивидуальной связи, в то время как классические термохимические методы позволяют получить только средние значения $\bar{D}(\text{M}-\text{CO})$ всех связей. Эти величины могут существенно различаться; для $\text{Fe}(\text{CO})_5$, например, $D(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{CO} = 174$ кДж/моль, $\bar{D}(\text{Fe}(\text{CO})_5) = 117$ кДж/моль. Таким образом, применение обоих методов для одной и той же молекулы дает полную картину относительных энтальпий последовательных реакций разрыва связей $\text{M}-\text{CO}$.

Дальнейшая дифференциация понятия «энергия связи» возникла при введении концепции величины E как одного из ее слагаемых (Beauchamp, 1990).

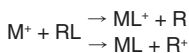


Значения D и E различаются между собой на энергию реорганизации $\Delta H_{\text{реорг}}$ фрагментов, возникающих после разрыва связи. В этом примере фрагменты, отмеченные звездочкой (*), имеют ту же конфигурацию, что и начальная молекула, в то время как неотмеченные фрагменты после реорганизации принимают равновесную конфигурацию (в случае $\text{R} = \text{Me}$ радикал CH_3^* — пирамидальный, а CH_3^{\cdot} — планарный, $\Delta H_{\text{реорг}} = 24$ кДж/моль). Термин «энергия связи» обычно относится к фрагментам в их равновесном состоянии. При этом значения E , как правило, лучше коррелируют с другими параметрами (такими как длины связей или силовые константы), чем D .

5. Масс-спектрометрия

Термохимическую информацию для реакций в газовой фазе можно получить с помощью tandem-масс-спектрометрии с фокусированным молекулярным пучком (Armentrout, 1985). Прибор состоит из следующих узлов: источник ионов — масс-спектрометр 1 (МС1) — зона реакции — масс-спектрометр 2 (МС2) — детектор ионов. В стандартном эксперименте из ионов, образовавшихся в МС1, отбираются ионы одного типа M^+ . Эти ионы ускоряются до заданной кинетической энергии и реагируют с нейтральным газообразным реагентом RL. Ионные продукты разделяются по массе в МС2 и анализируются по энергии (Armentrout, 1989). На практике эта процедура может осуществляться двумя способами.

Способ А. Для установления энергии связи металл–лиганд для частицы ML^+ или ML проводят эндотермическую реакцию



и варьируют кинетическую энергию системы до порогового значения $E_{\text{порог}}$, при котором впервые наблюдается образование продукта. Искомые термохимические параметры можно вычислить из измеренного значения $E_{\text{порог}}$. Необходимо отметить, что, в то время как энергия нейтрального компонента RL определяется температурой реакции, это не обязательно для ионов M^+ , которые также могут иметь энергию электронного возбуждения, возникшую при их образовании. Этот факт необходимо учитывать при вычислении энергетического баланса. Примерами практического применения способа А являются определение энергии связи $D(\text{Fe}^+-\text{CH}_3) = 243$ кДж/моль из данных о реакции между Fe^+ и CH_4 в газовой фазе (Armentrout, 1988) и определение энергии связей $D(\text{M}-\text{CH}_3)$ из данных о реакциях $\text{M}^+ (\text{M} = \text{Sc} - \text{Cu})$ и $\text{RCH}_3 (\text{R} = 2\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (Armentrout, 1990).

Способ Б. В этом случае (Armentrout, 1995) изучаемые элементоорганические частицы MR_n ионизируются в МС1. Образовавшиеся ионы MR_n^+ с заданной кинетической энергией (определяемой переменным ускоряющим напряжением) вводят в реакцию с инертным газом, обычно ксеноном. При определенном значении $E_{\text{порог}}$ происходит вызванная столкновением диссоциация MR_n^+ и образовавшиеся ионы анализируются в МС2 по массе и энергии.



Искомую энергию диссоциации связи можно получить при рассмотрении энергетического баланса. Энергия связей в родоначальной нейтральной молекуле вычисляется при учете измеренной энергии ионизации $\text{IE}(\text{MR}_n^+)$.

Способ **Б** может также использоваться для определения энергии последовательного разрыва связей в MR_n . Такая градация предоставляет информацию о структурных трансформациях и изменении спинового состояния, которые могут сопровождать цепочку диссоциаций. И, наконец, термодинамические характеристики координационно-ненасыщенных частиц играют важную роль при рассмотрении механизмов гомогенного катализа (см. гл. 18).

Суммируя вышесказанное можно заключить, что термодинамические аспекты элементоорганических (и неорганических) реакций гораздо сложнее аналогичных органических процессов, для которых использование комбинации аддитивных инкрементов связей (C–C, C–H, C–O и т.д.) часто позволяет получить надежную оценку теплоты реакции.

6. Вычислительная термохимия

В то время как прогресс многих лабораторий, специализирующихся на определении термодинамических параметров, замедляется, квантовохимические методы становятся все более надежными и доступными и используются все чаще и чаще. В применении к термохимии наиболее заметный успех принадлежит теории функционала плотности (density functional theory, DFT); согласно Циглеру (Ziegler, 1998) энергию связи между любыми элементами Периодической системы можно оценить с точностью ± 25 кДж/моль. Однако эти расчеты предоставляют данные только для процессов, происходящих в газовой фазе; реакции в растворе с сильным влиянием сольватации, а также важные для катализа гетерогенные реакции пока с трудом поддаются вычислительным методам.

Строго говоря, термин «энергия связи» заслуживает гораздо более детального обсуждения, на что указывает многообразие символов и определений, встречающихся в литературе. В этой книге мы будем пользоваться упрощенным универсальным символом энергии связи D для объяснения тенденций химического поведения. Более точное термохимическое обсуждение этого термина было недавно опубликовано Эллисоном (Ellison, 2003, «Что такое энергия связи?»).

Соединения непереходных элементов

4 Обзор синтетических методов

Методы образования связей углерод–непереходный элемент можно грубо разделить на следующие группы: окислительное присоединение (1), обмен (2–7), внедрение (8–10) и элиминирование (11,12).

Металл + органический галогенид

Прямой синтез (1)

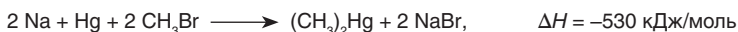


Примеры:



Как правило, высокая энтальпия образования соли MX_n делает реакции этого типа экзотермическими. Однако это правило нарушается для элементов с высоким атомным номером ($M = Tl, Pb, Bi, Hg$), которые образуют слабые связи $M-C$. В этом случае $\Delta H_f^\circ(R_n M) > 0$ не компенсируется $\Delta H_f^\circ(MX_n) < 0$ и для протекания реакции требуется приложить дополнительную движущую силу. Одно из возможных решений — использование сплава алкилируемого элемента с реакционноспособным металлом.

Синтез из сплава металлов



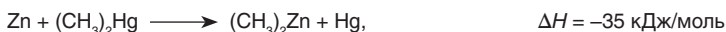
Источник движущей силы реакции – образование галогенида, $\Delta H_f^\circ(NaX)$

По природе реакции прямой синтез представляет собой окислительное присоединение галогенида RX к M^0 с образованием $RM^II X$. Разновидностью этого метода является образование новых связей $M-C$ при присоединении RX к соединениям с металлом в низкой степени окисления. *Пример:*



Металл + элементоорганическое соединение

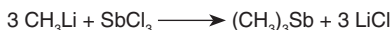
Трансметаллирование (2)



Этот общий метод можно использовать для синтеза соединений многих элементов $M = Li - Cs, Be - Ba, Al, Ga, Sn, Pb, Bi, Se, Te$. Исходный реагент RM' должен иметь малую отрицательную, а предпочтительно положительную энтальпию образования (например, $(CH_3)_2Hg$, $\Delta H_f^\circ = +94 \text{ кДж/моль}$). Решающим фактором для протекания этой реакции является разница между энергиями образования соединений RM и RM' .

**Элементоорганическое + элементоорганическое
соединение****Обмен металла (3)**

Выпадение Ph_4Sn в осадок смещает равновесие в правую сторону и виниллитий образуется с хорошим выходом.

Элементоорганическое соединение + хлорид металла**Метатезис (4)**

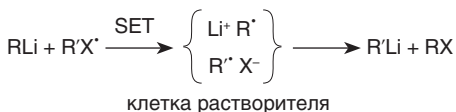
Равновесие в этой реакции сдвинуто в сторону образования продуктов в случае, если металл M является менее электроотрицательным, чем M' . В связи с этим в качестве RM широко применяются соединения щелочных металлов, поскольку образование MX вносит большой вклад в движущую силу реакции. Иногда этот метод также называют трансметаллированием или переметаллированием.

**Элементоорганическое + арилгалогенид
соединение****Обмен металл–галоген (5)**

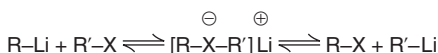
Равновесие в этой реакции сдвинуто вправо, если группа R' лучше стабилизирует отрицательный заряд, чем R . Поэтому эта реакция имеет практическое значение только при использовании **арилгалогенидов** ($X = \text{I}, \text{Br}$, редко Cl и никогда F). Фторбензол не обменивает напрямую фтор на литий и вместо этого претерпевает **орто**-металлирование. Последующее отщепление LiF , образование дегидробензола и присоединение RLi по тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ приводит после гидролиза к продукту Ph-R .

Реакция обмена металл–галоген может конкурировать с алкилированием и металлизацией $R'X$. Однако обмен является сравнительно быстрым процессом и протекает при низких температурах (кинетический контроль). Это позволяет использовать субстраты, содержащие реакционноспособные группы, такие как NO_2 , CONR_2 , COOR , SiCl_3 и другие, которые не взаимодействуют с RLi при низких температурах. Обмен галогена на металл в первичных алкилиодидах под действием $t\text{-BuLi}$ протекает быстрее, чем депротонирование метанола!

Современное понимание механизма обмена (*Bailey*, 1988) предполагает промежуточное образование радикалов. В соответствии с этим, обмен металл–галоген начинается с одноэлектронного переноса (single-electron-transfer, SET):

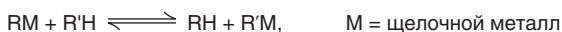


Свидетельства о существовании радикалов в реакционной смеси были получены с помощью ЭПР и ХПЯ. Однако это ни в коей мере не может служить подтверждением того, что они являются интермедиатами. Альтернативный механизм реакции включает в себя нуклеофильную атаку R-Li на R'-Hal с образованием **ат-комплексов**:

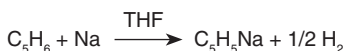


В одном из случаев, такой «ат-комплекс» $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^-$ был выделен и охарактеризован методом рентгеноструктурного анализа (*Farnham*, 1986). Действительно ли реакция протекает по первому или второму механизму (или параллельно по обоим), на сегодняшний день остается под вопросом. Однако тот факт, что иодидный «ат-комплекс» может разлагаться с образованием радикалов (*Bailey*, 1998), свидетельствует о том, что грань между двумя альтернативными путями не столь уж существенна. Вероятно, один из механизмов преобладает над другим в зависимости от природы субстрата, что и приводит к разногласию в экспериментальных наблюдениях.

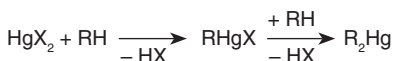
Элементоорганическое соединение + С–Н-кислота Металлирование (6)



Металлирование (замещение H на M) представляет собой кислотно-основное равновесие ($\text{R}^- + \text{R}'\text{H} \rightleftharpoons \text{RH} + \text{R}'^-$), которое сдвигается в сторону образования продуктов с увеличением кислотности $\text{R}'\text{H}$. На практике успех металлирования связан с кинетической СН-кислотностью (см. с. 43). Субстраты с особенно высокой СН-кислотностью (ацетилены, цикlopentadiены) можно металлировать при помощи редокс-реакции со щелочными металлами:



Соль ртути + органическое соединение Меркурирование (7)

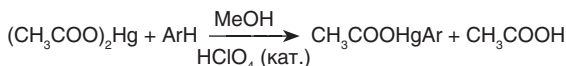


Меркурирование по своей природе также является металлированием. Для **алифатических субстратов** оно ограничено молекулами с высокой СН-кислотностью (карбонильные и нитро-соединения, галогениды, цианиды, алкины и т. д.).



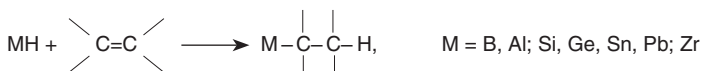
Если в качестве меркурирующего агента используется $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$, то для проведения второй стадии замещения обычно требуются жесткие условия.

Очень широко распространенной реакцией является меркурирование **ароматических соединений**:



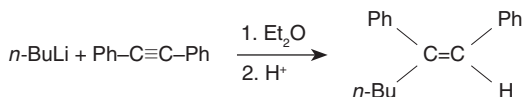
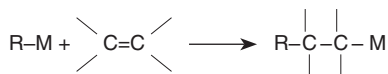
По своему механизму эта реакция представляет собой электрофильное ароматическое замещение.

Гидрид элемента + алкен (алкин) «Гидрометаллирование» (8)



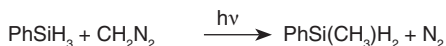
Склонность к присоединению образует ряд: $\text{Si}-\text{H} < \text{Ge}-\text{H} < \text{Sn}-\text{H} < \text{Pb}-\text{H}$; происходит преимущественно *цис*-присоединение.

Элементоорганическое соединение + алкен «Карбометаллирование» (9)



Как и в случае гидрометаллирования, карбометаллирование протекает как *цис*-присоединение. Однако в отличие от связи М–Н присоединение связи М–С к алкенам и алкинам происходит только в случае металла М с низкой электроотрицательностью (М = щелочной металл, алюминий).

Элементоорганическое соединение + карбен Внесение карбена (10)

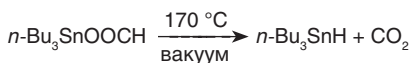


Примечательно, что внесение карбенов в связь М–С практически не происходит — внесение в связи М–Н и М–Х является более предпочтительным.

Пиролиз карбоксилатов Декарбоксилирование (11)

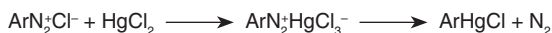


Группа R должна содержать электроноакцепторные заместители (R = C₆F₅, CF₃, CCl₃ и т. д.). Декарбоксилирование формиатов приводит к образованию гидридов элементов:

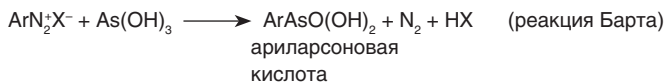


Арилирование солями диазония (12)

Применение этого метода в синтетической элементоорганической химии достаточно ограничено.



в зависимости от катализатора может также образоваться Ar₂Hg.



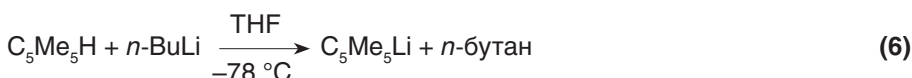
5 Элементоорганическая химия щелочных металлов (группа 1)

5.1. Литийорганические соединения

Синтез

Общие методы: **1, 2, 3, 5, 6, 9** (см. предыдущую главу).

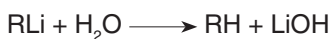
Метод **1** (с использованием металлического лития) и метод **6** используются наиболее широко (*n*-BuLi является коммерчески доступным реагентом).



Полилитированные углеводороды образуются при соконденсации паров лития с хлоруглеводородами, например CLi_4 можно получить из CCl_4 и Li (Lagow, 1972).

Из-за высокой чувствительности литийорганических соединений к воздуху работа с ними требует наличия **защитной атмосферы** инертного газа (N_2 , Ar). В то время как реагенты Гриньяра необходимо синтезировать в эфире (из-за особенностей растворимости), литийорганические соединения можно получать в более экономичных и инертных углеводородах, например в гексане.

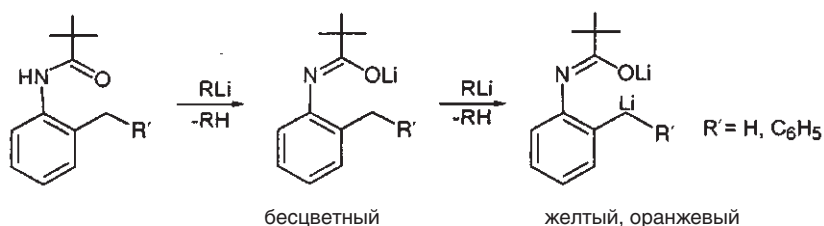
Для анализа растворов RLi используют методы, основанные на измерении объема. Простое кислотно-основное титрование с помощью HX:



неприменимо в этом случае, так как присутствующие алкоголяты ROLi (из реакции RLi с O_2 или расщепления эфирных групп) будут завышать содержание RLi. Поэтому был разработан метод двойного титрования (Gilman, 1964), по которому концентрацию RLi можно рассчитать как разность $(m + n) - n$:

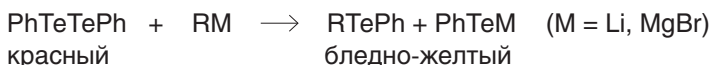


Более современные методы используют вещества, сочетающие в себе функции реагента и индикатора, такие, например, как N-пивалоил-*o*-толуидин ($\text{R}' = \text{H}$) (Suffert, 1989), что позволяет применить прямое титрование:



Этому методу не мешает присутствие алкоголятов лития. N-Пивалоил-*o*-бензиламин ($R' = C_6H_5$) является наиболее предпочтительным реагентом для титрования растворов фениллития.

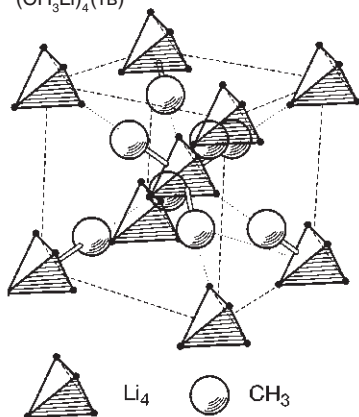
Другой универсальный метод титрования основан на изменении окраски при расщеплении дителлуридов (*Ogura*, 1989). Этот способ подходит для количественного определения даже слабоосновных ацетилидов лития и реагентов Гриньяра.



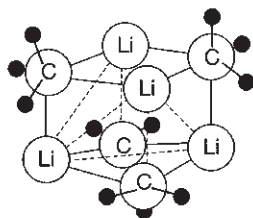
Строение и характер связи

Наиболее заметной особенностью литийорганических соединений является их способность образовывать **олигомерные структуры** как в растворе, так и в твердой фазе. Например, кристалл **метиллития** имеет кубически-центрированную упаковку тетрамеров $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ (а), которые образованы из тетраэдра Li_4 и метильных групп, координированных по его треугольным граням (*Weiss*, 1964).

(а) Кристаллическая ячейка $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ (тв)



(б) Схематическое изображение структурной единицы $(\text{CH}_3\text{Li})_4$.



$d(\text{Li}-\text{C}) = 231 \text{ пм}$ (CH_3Li)₄
 $d(\text{Li} \cdots \text{C}) = 236 \text{ пм}$
 $d(\text{Li}-\text{Li}) = 268 \text{ пм}$
 $d(\text{Li}-\text{Li}) = 267 \text{ пм}$ (Li_2 в газовой фазе)
 $d(\text{Li}-\text{Li}) = 304 \text{ пм}$ (Li в металле)

Структурную единицу ячейки $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ можно также рассматривать как искаженный куб, вершины которого попеременно занимают атомы C и Li (б). Такие **гетерокубаноые** структуры достаточно часто встречаются для соединений типа $[\text{AB}]_4$.

Внимательный анализ расстояний Li—C показывает, что метильные группы одного тетрамера $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ также взаимодействуют с атомами лития соседнего тетраэдра Li_4 . Эти агостические взаимодействия (см. с. 272) приводят к низкой летучести и растворимости CH_3Li в некоординирующих растворителях.

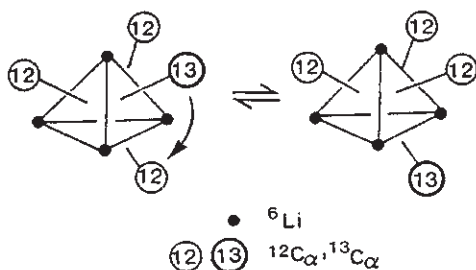
Структура *трет*-бутиллития очень похожа на CH_3Li , однако межмолекулярное взаимодействие в этом случае заметно ниже. Поэтому (в отличие от CH_3Li) *t*-BuLi растворяется в углеводородах и сублимируется при 70°C/1 мбар.

Степень ассоциации литийорганических соединений сильно зависит от природы растворителя:

RLi	Растворитель	Ассоциат
CH_3Li	углеводороды THF, Et_2O $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (TMEDA)	гексамер (октаэдр Li_6) тетрамер (тетраэдр Li_4) мономер
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	циклогексан Et_2O	гексамер тетрамер
<i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	углеводороды	тетрамер
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	THF, Et_2O	димер
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$	THF, Et_2O	мономер
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$ (аллиллитий)	Et_2O THF	олигомер ($n \geq 10$) мономер

Присутствие олигомеров $[\text{RLi}]_n$ в растворах было подтверждено с помощью осмометрического определения молекулярной массы, спектроскопии ЯМР на ядрах лития и ЭПР-экспериментами (ср. с. 53). Наличие иона $[\text{t-Bu}_3\text{Li}_4]^+$ в масс-спектре указывает на то, что ассоциация сохраняется и в газовой фазе.

В ходе детальных ЯМР-экспериментов (Brown, 1970 и Fraenkel, 1984) было установлено, что так же, как и реагенты Гриньяра (см. с. 61), растворы литийорганических соединений представляют собой сложную равновесную смесь. Основными динамическими процессами являются внутримолекулярная флуктуация связей



$(\text{t-Bu}^6\text{Li})_4$

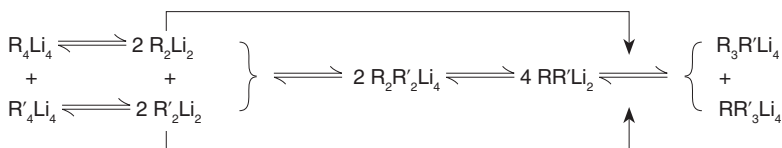
По ${}^{13}\text{C}$ $\{^1\text{H}\}$ ЯМР:

$T < -22^\circ\text{C}$: ${}^1J({}^{13}\text{C}, 3\ {}^6\text{Li}) = 5.4$ Гц

$T < -5^\circ\text{C}$: ${}^1J({}^{13}\text{C}, 4\ {}^6\text{Li}) = 4.1$ Гц

(Thomas, 1986)

и межмолекулярный обмен

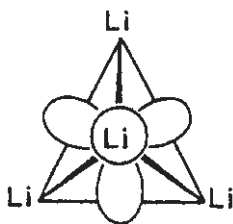


С помощью масс-спектрометрии было показано, что эти реакции происходят через расщепление тетраэдров Li_4 , а не через обмен лигандов, который бы сохранял их целостность (*Brown*, 1970):



Кинетика подобных процессов сильно зависит от природы заместителей R и среды.

Тенденция литийорганических соединений к ассоциации в жидкой и твердой фазе объясняется тем, что в изолированной молекуле RLi при образовании двухэлектронной двухцентральной связи ($2e2c$) слишком много валентных орбиталей атома лития остается незанятыми. В ассоциатах $[\text{RLi}]_n$ эта координационная ненасыщенность компенсируется образованием **многоцентровых связей**, например связей $2e4c$ в тетраэдре $(\text{CH}_3\text{Li})_4$:

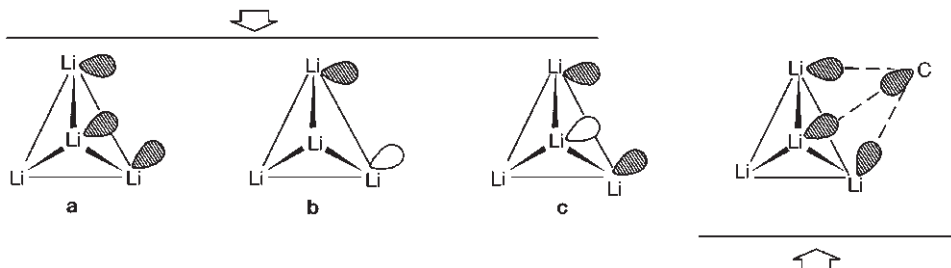


Каждый атом лития в каркасе Li_4 имеет четыре sp^3 -гибридные орбитали:

одна **аксиальная**, направлена наружу и совпадает с осью симметрии третьего порядка;

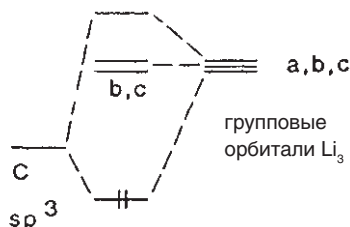
три **тангенциальные**, направлены к метильным группам (вершинам куба).

Групповые орбитали, образованные из трех тангенциальных $\text{Li}(\text{sp}^3)$ гибридных АО, исходящих из вершин треугольной грани Li_3 :



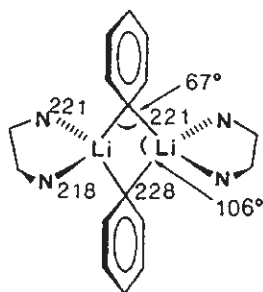
Четырехцентровая связывающая молекулярная орбиталь (МО), образованная при взаимодействии групповой орбитали с sp^3 -орбиталью атома углерода. Такая $4c$ -МО связывает атомы лития не только с атомом углерода, но и между собой. Из-за разницы в электроотрицательности лития и углерода пара электронов $2e4c$ -связи расположена ближе к атому C, а не к Li.

Диаграмма МО для одной из четырех $2e4s$ -связей в R_4Li_4



Полярность связи $Li^{\delta+}-C^{\delta-}$ можно продемонстрировать экспериментально, например с помощью спектроскопии ЯМР. Изолированные в матрице молекулы CH_3Li имеют дипольный момент около 6 Д (Andrews, 1967); при полном разделении заряда для этой молекулы ожидалось бы значение 9,5 Д (Д — дебай). Степень ковалентного и ионного характера связи $Li-C$ до сих пор обсуждается в литературе: заметный ковалентный вклад постулируется одними авторами (Lipscomb, 1980; Ahlrichs, 1986), практически полностью ионный характер — другими (Streitwieser, 1976; Schleyer, 1988, 1994). По результатам квантовохимических исследований олигомеров метиллития (Bickelhaupt, 1996) была предложена модель прочной полярной связи, включающей в себя две компоненты: 1) ковалентное взаимодействие между связывающими орбиталями фрагментов $(CH_3\cdot)_4$ и $(Li\cdot)_4$ и 2) сильное полярное взаимодействие между разрыхляющими орбиталями $(CH_3\cdot)_4$ и $(Li\cdot)_4$ (таким образом, кластер Li_4 стабилизирован за счет удаления электронов с $(Li)_4^*$ орбитали).

Аксиальная sp^3 -орбиталь атома лития, незанятая в изолированной молекуле $(CH_3Li)_4$, используется в кристалле для взаимодействия с метильными группами соседних тетрамеров (с. 33), а также способна координировать σ -доноры (основания Льюиса, молекулы растворителя). Примером может служить тетрамерный эфират **фениллития** $[(\mu_3-C_6H_5)Li-OEt_2]_4$.

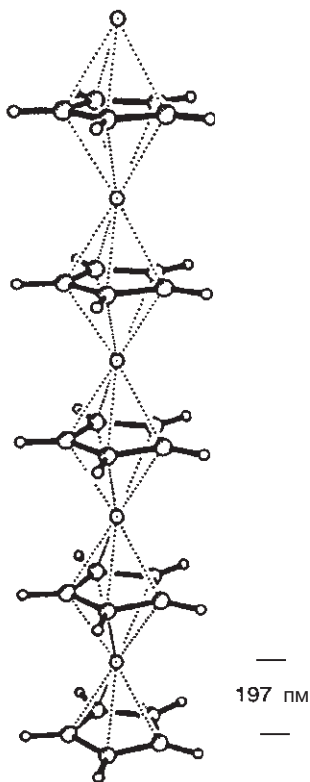
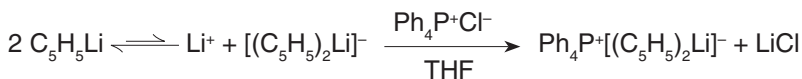


В присутствии хелатирующего лиганда N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамина (TMEDA) фениллитий кристаллизуется в димерной форме, напоминающей трифенилалюминий (Al_2Ph_6 , с. 110) (Weiss, 1978); $d(Li-Li) = 249$ пм

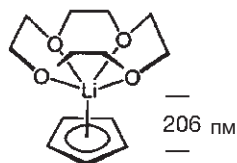
Совершенно иной тип ассоциации обнаруживается для литийорганических соединений, в которых карбанион является делокализованной π -системой. Вместо кластеров Li_n ($n = 2, 4, 6$) в этом случае образуются колоннообразные полимерные структуры, геометрия которых определяется координацией молекул растворителя. В его отсутствие циклопентадиенид лития C_5H_5Li ($CrLi$) кристаллизуется в виде полипалубного сэндвичевого комплекса (с. 527), в котором катионы Li^+ чередуются с параллельными Cr -кольцами в заслоненной

конформации. Мономерная форма CpLi образуется в кристалле при наличии лигандов, например 12-краун-4-эфира.

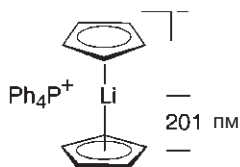
Фрагментом полимерной структуры CpLi является также анион литиоцена $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Li}]^-$, гипотеза о существовании которого была выдвинута еще в 1962 г. на основании измерений электропроводности (*Strohmeier*, 1962). Эти данные свидетельствовали о существовании равновесия в растворе, из которого анион литиоцена можно кристаллизовать в виде соли с объемистым катионом:



Полимерная структура $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$ в кристалле (по результатам порошковой дифракции высокого разрешения) (*Olbrich*, 1997)

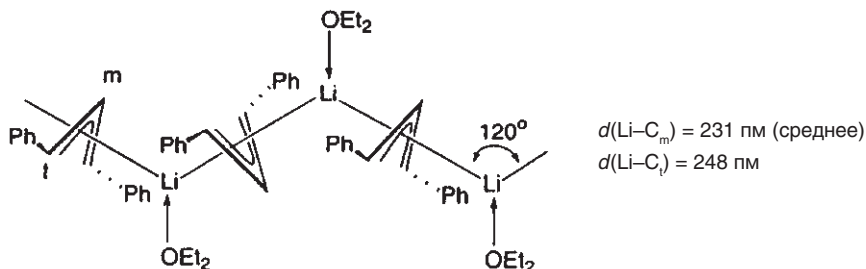


Структура сэндвичевого комплекса CpLi(12-краун-4) (*Power*, 1991)



Кристаллическая структура аниона литиоцена. Cp -кольца находятся в заторможенной конформации; симметрия D_{5d} (*Harder*, 1994)

В отличие от соединений более тяжелых щелочных металлов зигзагообразные цепи со скошенными сэндвичевыми фрагментами не наблюдаются для циклопентадиенидов лития. Это предположительно связано со стерическими причинами, возникающими из-за малого радиуса катиона Li^+ . Однако зигзагообразные цепи наблюдаются для литийорганических соединений с аллильными лигандами, например для $(\text{Ph}(\text{CH})_3\text{Ph})\text{Li} \cdot \text{OEt}_2$ (*Boche*, 1986).



Дополнение 2. ЯМР-спектроскопия литийорганических соединений на ядрах ^6Li и ^7Li

Для исследования элементоорганических соединений часто необходимо использовать ЯМР-спектроскопию на неклассических ядрах атомов. Экспериментальные проблемы при детектировании резонанса некоторых элементов возникают из-за низкого природного содержания необходимого изотопа и/или магнитных свойств исследуемого ядра. Например, малый магнитный момент приводит к низким ларморовским частотам и, вследствие менее предпочтительного бoльцмановского распределения, к низкой чувствительности. Магнитные изотопы можно разделить на две группы по величине ядерного спинового числа I .

1) Ядра со спиновым числом $I = 1/2$

Для малых молекул ядра с $I = 1/2$ обычно дают узкие резонансные линии с полушириной $W_{1/2}$ (ширина на половине высоты сигнала) от 1 до 10 Гц. Однако в случае слабых магнитных взаимодействий с окружением времена продольной и поперечной релаксации становятся долгими (например, $T_1(^{109}\text{Ag})$ может достигать 10^3 с). Это чрезвычайно затрудняет детектирование такого сигнала.

2) Ядра со спиновым числом $I \geq 1$

Такие ядра имеют квадрупольный момент (отклонение распределения заряда от сферической симметрии), что может приводить к чрезвычайно коротким временам релаксации и широким сигналам с полушириной $W_{1/2}$, достигающей нескольких тысяч герц.

$$W_{1/2} \sim \frac{(2I + 3) Q^2 q_{zz}^2 \tau_c}{I^2(2I - 1)}$$

где Q — квадрупольный момент, q_{zz} — градиент электрического поля, τ_c — время корреляции переориентации молекулы (характеристика подвижности жидкости).

I и Q являются собственными характеристиками ядра. Поэтому ширина сигнала ЯМР $W_{1/2}$ конкретного ядра зависит от его химического окружения через квадрат градиента электрического поля q_{zz}^2 и время корреляции τ_c . Сравнительно узкие линии наблюдаются для небольших молекул (τ_c мало), если квадрупольное ядро находится в поле лигандов кубической симметрии, в частности тетраэдрическом или октаэдрическом окружении. В этом случае релаксация подавляется отсутствием градиента электрического поля q_{zz} . Время корреляции τ_c может частично контролироваться вязкостью среды (выбором растворителя и температуры). Грубой оценкой вероятности наблюдения магнитного резонанса от ядра X является чувствительность. **Относительная магнитная восприимчивость** (за стандарт принята магнитная восприимчивость протона $D_p^X = 1,000$) определяется следующим образом:

$$D_p^x = \frac{\gamma_x^3 N_x I_x (I_x + 1)}{\gamma_p^3 N_p I_p (I_p + 1)}$$

I – спин ядра
 N – распространенность в природе (%)
 μ_x – магнитный момент, Дж/Т
 γ – гиромагнитное отношение

$$\gamma = \frac{\text{магнитный момент}}{\text{момент вращения}} = \frac{\mu_x}{I \cdot h/2\pi} \left(\frac{\text{рад}}{\text{с} \cdot \text{Т}} \right)$$

В данной таблице характеристики «нетипичных» ядер приведены в сравнении с наиболее распространенными в ЯМР-спектроскопии ядрами ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P .

Ядро	N , %	I	Q , барн (10^{-28} м^2)	Частота ЯМР, МГц при 2.3 Т	Стандарт	Относительная магнитная восприимчивость D_p^x
^1H	99.9	1/2	-	100	Me_4Si	1.000
^6Li	7.4	1	$-8.0 \cdot 10^{-4}$	14.7	$\text{Li}^+(\text{aq})$	$6.31 \cdot 10^{-4}$
^7Li	92.6	3/2	$-4.5 \cdot 10^{-2}$	38.9	$\text{Li}^+(\text{aq})$	0.27
^{11}B	80.4	3/2	$3.55 \cdot 10^{-2}$	32.1	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0.13
^{13}C	1.1	1/2	-	25.1	Me_4Si	$1.76 \cdot 10^{-4}$
^{19}F	100	1/2	-	94.1	CCl_3F	0.83
^{23}Na	100	3/2	0.12	26.5	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$9.25 \cdot 10^{-2}$
^{25}Mg	10.1	5/2	0.22	6.1	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$	$2.71 \cdot 10^{-4}$
^{27}Al	100	5/2	0.15	26.1	$\text{Al}(\text{acac})_3$	0.21
^{29}Si	4.7	1/2	-	19.9	Me_4Si	$3.7 \cdot 10^{-4}$
^{31}P	100	1/2	-	40.5	H_3PO_4	$6.63 \cdot 10^{-2}$
^{51}V	99.8	7/2	0.3	26.3	VOCl_3	0.38
^{57}Fe	2.19	1/2	-	3.2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$7.39 \cdot 10^{-7}$
^{59}Co	100	7/2	0.4	23.6	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	0.28
^{71}Ga	39.6	3/2	0.11	30.5	$\text{Ga}^{3+}(\text{aq})$	$5.62 \cdot 10^{-2}$
^{77}Se	7.6	1/2	-	19.1	Me_2Se	$5.26 \cdot 10^{-4}$
^{103}Rh	100	1/2	-	3.2	$\text{Rh}(\text{acac})_3$	$3.12 \cdot 10^{-5}$
^{119}Sn	8.6	1/2	-	37.3	Me_4Sn	$4.44 \cdot 10^{-3}$
^{125}Te	7.0	1/2	-	31.5	Me_2Te	$2.2 \cdot 10^{-3}$
^{183}W	14.4	1/2	-	4.2	WF_6	$1.04 \cdot 10^{-5}$
^{195}Pt	33.8	1/2	-	21.4	$[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$

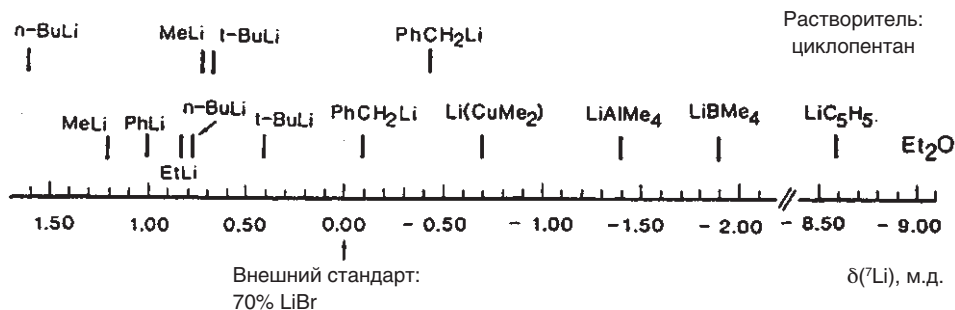
Источник: R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and Periodic Table*, Academic Press, New York, 1978.

Широкое применение литийорганических соединений в органическом синтезе делает необходимым краткое обсуждение спектроскопии ЯМР на ядрах лития. Выбор между двумя изотопами ^6Li ($I = 1$) и ^7Li ($I = 3/2$) определяется характером исследовательской задачи. Изотоп ^7Li имеет большую магнитную восприимчивость вследствие более высокого квадрупольного момента, однако его сигналы имеют большую ширину (Wehrli, 1978). Поэтому ЯМР ^7Li является методом с большей **магнитной восприимчивостью**, а ЯМР ^6Li — с большей **разрешающей способностью** (^6Li имеет самый низкий среди всех ядер квадрупольный момент) (Günter, 1996).

Литийорганические соединения — это не только широко распространенные реагенты в синтетической лаборатории, но и источник огромного разнообразия структур и химических связей. Их изучение значительно упростилось при применении метода ЯМР. Для соединений тяжелых щелочных элементов Na — Cs ЯМР-спектры отражают лишь природу комплекса $\text{M}^+(\text{сольват})_x$, поскольку эти металлы образуют ионные связи и органический противоион не вносит вклада в их экранирование. Напротив, спектры ЯМР литийорганических соединений значительно отличаются из-

за широкого разнообразия характера связи — от преимущественно ковалентного (например, в алкиллитиевых производных RLi) до ионных пар (например, в «ат-комплексах» или литиевых производных резонансно-стабилизированных анионов типа трифенилметила и цикlopentadiенила). Природа растворителя также играет существенную роль в ЯМР-спектроскопии лития, так как сила сольватации влияет на полярность связи $\text{Li}-\text{C}$ и степень ассоциации соединений (с. 32).

Известные химические сдвиги ЯМР ^7Li до сих пор покрывают лишь участок шкалы в 10 м.д., из которых только 2 м.д. приходится на ковалентно-связанные соединения. Сильная зависимость от растворителя и узкий диапазон химических сдвигов приводят к тому, что ЯМР ^7Li весьма редко используется для определения структуры.

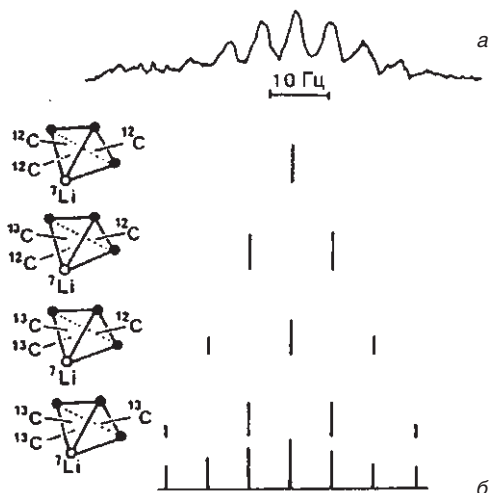


Несмотря на это, можно сделать некоторые обобщения:

- Сигналы ЯМР ^7Li литиевых соединений, имеющих больший ковалентный характер связи, проявляются в слабых полях, в то время как сигналы ионных производных сдвинуты в сильное поле.
- Сдвиг сигнала, вызванный сменой растворителя, может быть значительным, хотя предсказать его направление, как правило, сложно.
- Обнаружение спинного взаимодействия $^1J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li})$ или $^1J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li})$ может свидетельствовать о наличии ковалентной связи $\text{Li}-\text{C}$ в алкиллитиевых соединениях.
- Наилучшим методом для измерения структурной динамики литийорганических соединений является спектроскопия ЯМР ^6Li с применением $^{13}\text{C}_\alpha$ -обогащенных образцов.

Примеры использования спектроскопии ЯМР на ядрах лития

а) Определение тетрамерной структуры *трет*-бутиллития в растворе



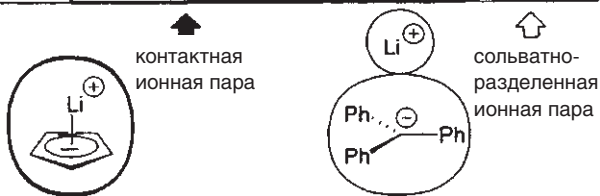
Экспериментальный (а) и теоретический ЯМР-спектр (б) на ядрах ^7Li *трет*-бутиллития, 57%-обогащенного изотопом ^{13}C в α -положении (0,1 М раствор в циклогексане, при комнатной температуре), представляет собой наложение изотопомерных структур с расщеплением ^7Li на 0, 1, 2 и 3 ближайших атомах ^{13}C ($^1J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li}) = 11$ Гц). Соответствие (а) и (б) демонстрирует, что ассоциированные частицы $(t\text{-BuLi})_4$, обнаруженные в твердой фазе, сохраняются и в растворе. Такая же картина наблюдается для метиллития в кристалле и в растворе тетрагидрофурана (THF) при -70°C (McKeever, 1969).

б) Структуры ионных пар $\text{Li}^+\text{C}_m\text{H}_n^-$

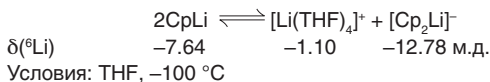
Если анион C_mH_n^- стабилизирован за счет сопряжения, соответствующее литийорганическое соединение имеет преимущественно ионное строение. В этом случае природа и степень участия молекул растворителя будет приводить к предпочтительному образованию одной из двух структурных форм — **контактной ионной пары** или **сольватно-разделенной ионной пары**. Поскольку окружение катиона Li^+ в этих формах сильно различается, в спектре ЯМР ^7Li проявляется характеристический сдвиг. Таким образом, кроме диагностики преимущественного типа связи ЯМР ^7Li также дает информацию о положении катиона Li^+ относительно органического аниона. Это можно проиллюстрировать на примере цикlopentadiенил- и трифенилметиллития (Cox, 1974).

$\delta ^7\text{Li}$ (внешний стандарт: 1.0 M LiCl в H_2O)

Соединение	Растворитель			
	Et_2O	THF	DME	HMPA
$\text{Li}^+\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^-$		-1.11	-2.41	-0.88
$\text{Li}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$	-8.60	-8.37	-8.67	-0.88



В случае $\text{Li}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ значительный сильнополюсный сдвиг сигнала в спектре ЯМР ^7Li указывает на структуру, в которой катион Li^+ находится над поверхностью циклического карбаниона, т. е. в области анизотропного магнитного экранирования ароматического кольца. Это экранирование увеличивается, в случае если Li^+ находится между двумя лигандами C_5H_5^- . Действительно, в спектре ^7Li -MAS-ЯМР соли литиоцена $\text{Ph}_4\text{P}[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Li}]$ в твердой фазе наблюдается пик с химическим сдвигом $\delta(^7\text{Li}) = -12.9$ м.д. Этот параметр можно использовать в качестве структурного критерия (Johnels, 1998). Сигнал при $\delta(^7\text{Li}) = -13.1$ м.д. был зафиксирован для твердого CpLi , который имеет полипалубную сэндвичевую структуру (с. 37). Более того, ЯМР ^6Li позволяет изучить положение и динамику равновесия:



Выше -80°C происходит слияние сигналов в ЯМР ^6Li (Paquette, 1990)

Хотя $\text{Li}^+\text{CPh}_3^-$ и $\text{Li}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ образуют ионные пары различной природы в слабо сольватирующих растворителях (THF), оба соединения существуют в виде сольватно-разделенной ионной пары в полярной среде гексаметилфосфортриамида (HMPA), что можно легко определить по одинаковой величине химических сдвигов $\delta(^7\text{Li})$.

Для анализа структуры литийорганических соединений в растворе используют также специальную методику ЯМР ^6Li , ^1H -HOESY (2D гетероядерная спектроскопия Оверхаузера, Schleyer, 1987). Поскольку ядерный эффект Оверхаузера связан с диполь-дипольным взаимодействием, его сила уменьшается как r^{-6} . Таким образом, расстояние между ядрами ^6Li и ^1H можно определить из интенсивности кросс-пиков. Методика ^6Li , ^1H -HOESY позволяет различать контактные и сольватно-разделенные ионные пары. Другим примером ее применения является определение структуры литий(диалкилкупратов) в растворе (с. 232).

Реакции литийорганических соединений

Литийорганические соединения LiR по своему поведению напоминают реагенты Гриньяра RMgX , но они более реакционноспособны. Это преимущество, однако, налагает соответствующие ограничения на условия их хранения. Разложение RLi , которое связано с отщеплением LiH и образованием алкенов, происходит, как правило, только при нагревании ($50 - 150^\circ\text{C}$). Исключением является 2-бутиллитий, разложение которого начинается уже при 0°C . Более сильным ограничением является высокая реакционная способность литийорганических соединений по отношению к эфирным растворителям. Приведенная таблица (Schlosser, 1994) показывает соотношение температуры и растворителя, при которых различные литийорганические реагенты имеют время распада, связанного с расщеплением эфиров, не менее 100 ч.

$^\circ\text{C}$	Диэтиловый эфир	Тetraгидрофуран	Диметоксизтан
+50	Li-CH_3		
+25	$\text{Li-C}_6\text{H}_5$		
0	$\text{Li-CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$	Li-CH_3	
-25	$\text{Li-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	$\text{Li-C}_6\text{H}_5$	
-50	$\text{Li-C(CH}_3)_3$	$\text{Li-CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$	Li-CH_3
-75		$\text{Li-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	
-100		$\text{Li-C(CH}_3)_3$	$\text{Li-CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$
-125			$\text{Li-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$
-150			$\text{Li-C(CH}_3)_3$

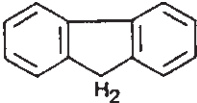
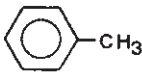
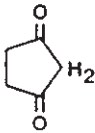
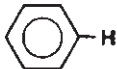

а) Металлирование и последующие реакции



Наиболее интересной особенностью этого важного метода, который приводит к введению атома лития в субстрат, является заметное расхождение между положением равновесия и приемлемой скоростью реакции. Если рассматривать элементоорганические соединения R-M как соли соответствующих CH -кислот R-H , то положение равновесия должно смещаться вправо с увеличением CH -кислотности R'-H .

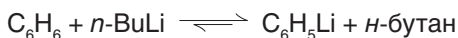
В таблице ниже приведены значения $\text{p}K_{\text{a}}$ органических CH -кислот в неводной среде, а также для сравнения соответствующие значения для неорганических кислот. Величины $\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH})$ приведены к обычной шкале водных растворов с помощью поправочного коэффициента.

Константы pK_a органических СН-кислот в неводных средах* и сравнительные значения для неорганических кислот.

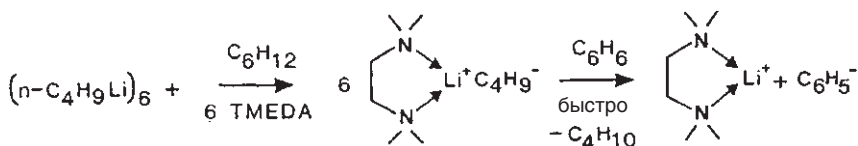
Соединение	pK_a	Соединение	pK_a
$(CN)_3C-H$	-5		21
H_2SO_4	-2	$HC \equiv C-H$	24
$(NO_2)_3C-H$	0	Ph_3C-H	30
$HClO_3$	0		35
	4.5		37
CH_3COOH	4.7	$C_3H_7CH_2-H$	44
HCN	9.4	(алканы)	
O_2N-CH_3	10		
	15		

* Величины $pK_a(CH)$ приведены к обычной шкале водных растворов с помощью поправочного коэффициента.

Согласно таблице, более сильная СН-кислота — бензол — должна с высоким выходом подвергаться металлизации *n*-бутиллитием — солью более слабой СН-кислоты бутана:

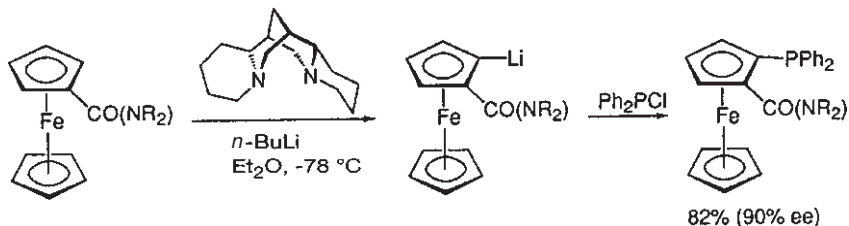


Однако эта реакция протекает очень медленно. Быстрый обмен Li/H возможен только при добавлении сильных σ -донорных лигандов, таких как TMEDA или *трет*-бутилат (*t*-BuO⁻), которые повышают «кинетическую СН-кислотность»:

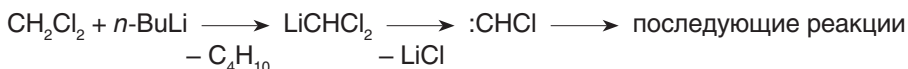


TMEDA приводит одновременно к расщеплению олигомеров *n*-BuLi и, за счет комплексообразования катиона Li⁺, к увеличению полярности связи Li—C. Таким образом карбанионный характер и, следовательно, реакционная способность бутильной группы возрастают. Тот факт, что образование мономеров является существенным для гладкого протекания металлизации, подтверждается тем, что скорость металлизации с помощью PhCH₂Li (мономер в THF) в 10⁴ раз превосходит скорость металлизации с помощью CH₃Li (тетрамер в THF), несмотря на то, что CH₃⁻ гораздо более сильное основание, чем PhCH₂⁻.

В следующем примере (–)-спартеин катализирует **энантиоселективное литиирование** (Hoppe, 1997), которое позволяет получить хиральный ферроценил-фосфин. Такие фосфины являются важными строительными блоками для хиральных катализаторов энантиоселективных синтезов.

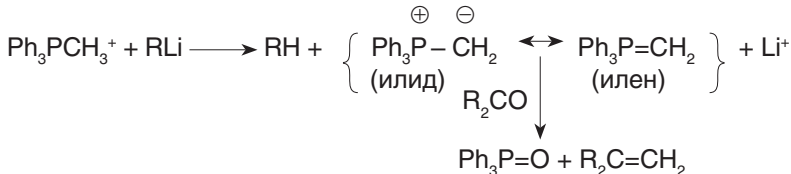


Металлирование геминальных дихлоридов приводит к литийорганическому интермедиату, который при повышении температуры элиминирует LiCl с образованием **хлоркарбена**:



Однако зачастую экспериментальные свидетельства образования свободных карбенов в таких реакционных последовательностях отсутствуют. Поэтому в более общем случае α-галогенлитийалканы называют **карбеноидами**.

б) Депротонирование органических фосфониевых катионов

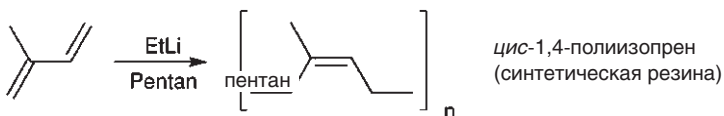


Реакция Виттига широко используется для синтеза терминальных олефинов.

в) Присоединение к кратным связям (карболиитирование)

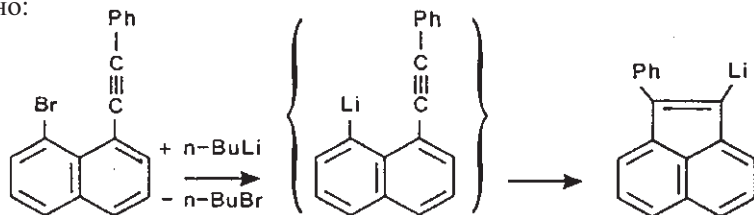
По тенденции к присоединению к кратным связям СС литийорганические соединения занимают промежуточное положение между реагентами Гриньяра и бор- и алюминийорганическими соединениями: $\text{RMgX} < \text{RLi} < \text{R}_3\text{B} < (\text{R}_3\text{Al})_2$. В мягких условиях литийорганические соединения присоединяются только к сопряженным диенам и производным стирола. Как и в случае металлирования, присутствие сильных σ-донорных лигандов, таких как TMEDA, активирует RLi. *Пример:* сочетание *n*-BuLi и TMEDA инициирует полимеризацию этилена.

Иницируемая алкиллитиевыми реагентами полимеризация изопрена дает синтетическую резину, которая во многих аспектах подобна натуральной (Hsieh, 1957). Это открытие привело к первому крупному промышленному применению литийорганических соединений.

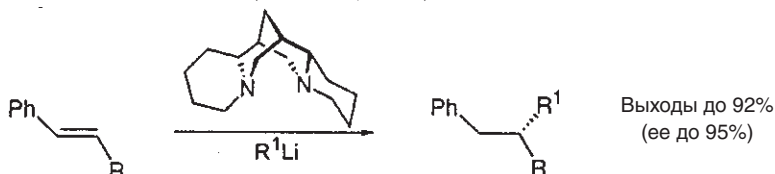


Использование координирующих растворителей Et_2O или THF приводит к образованию нежелательных продуктов *транс*-1,4-, 3,4- и 1,2-присоединения.

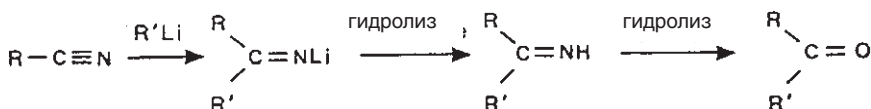
Карболитирование кратных связей $\text{C}\equiv\text{C}$ может протекать и внутримолекулярно:



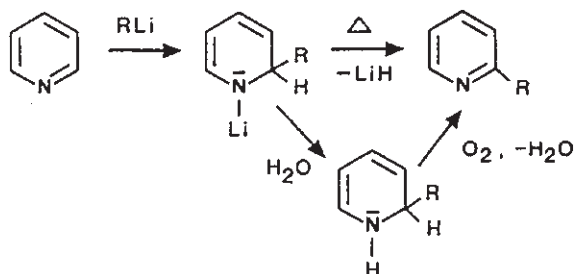
Как и депротонирование с помощью RLi , карболитирование можно провести энантиоселективно (Normant, 1999):



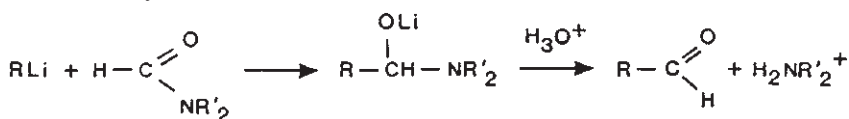
Среди реакций присоединения RLi к **кратным связям $\text{C}\equiv\text{N}$** следует упомянуть взаимодействие с нитрилами, которое представляет собой универсальный метод синтеза кетонов:



Также примечательной является реакция с пиридином, которая, подобно реакции Чичибабина, приводит к α -замещенным производным:



Присоединение литийорганических соединений к **кратным связям $\text{C}\equiv\text{O}$** напоминает поведение реагентов Гриньяра, однако для RLi менее характерны побочные реакции. Например, присоединение RLi к N,N -диметилформамиду дает соответствующие альдегиды:

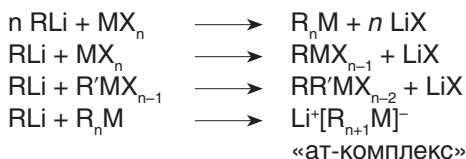


В то время как реакции литийорганических соединений со свободным CO протекают неспецифично и имеют ограниченное применение, присоединение

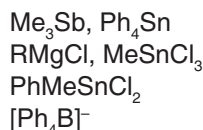
RLi к комплексам CO с переходными металлами имеет большое значение как с теоретической, так и с практической точек зрения. Эта реакция привела к открытию карбеновых комплексов переходных металлов (разд. 14.3).

г) Реакции с хлоридами переходных и непереходных элементов

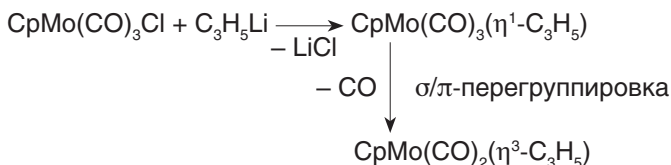
Реакции типа $\text{RLi} + \text{MX} \rightarrow \text{MR} + \text{LiX}$ уже были упомянуты ранее как метод 4 синтеза элементоорганических соединений непереходных элементов (с. 29). Эти реакции, по-видимому, наиболее часто применяются в элементоорганической химии. Для поливалентных элементов такая реакция протекает в несколько стадий, которые не всегда поддаются контролю, и поэтому требует разделения смеси продуктов. В некоторых случаях, присоединение избытка RLi приводит к образованию «ат-комплексов»:



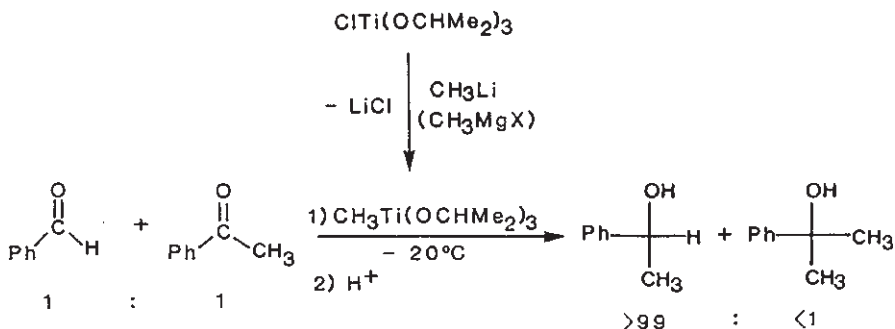
Примеры



В случае переходных металлов, которые допускают большее разнообразие связывания с органическими фрагментами, чем непереходные элементы, реакции сочетания часто сопровождаются вытеснением лигандов:



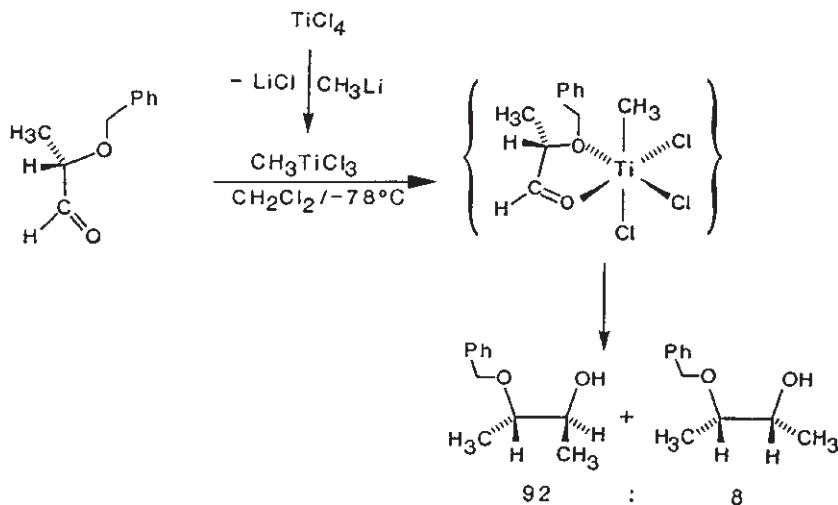
Промежуточное алкилирование титана является основой метода, приводящего к **хемо- и стереоселективному присоединению карбанионов** к карбонильной группе (*Reetz, Seebach*, 1980). В отличие от RLi и RMgX титанорганические соединения $\text{RTi(O-}i\text{-Pr)}_3$ реагируют с альдегидами с высокой хемоселективностью:



Для сравнения, аналогичная реакция с CH_3Li приводит к образованию смеси вторичного и третичного спирта в соотношении 1:1. В таких мягких условиях другие функциональные группы, такие как CN , NO_2 и Br , не затрагиваются.

Предполагается, что связь Ti—C значительно менее полярна, чем Li—C и Mg—C, что приводит к уменьшению скорости реакции и возрастанию селективности. Другим важным аспектом являются высокие стерические требования группы Ti(O-*i*-Pr)₃, которые особенно эффективно дифференцируют различные переходные состояния.

Примером энантиоселективной реакции может служить взаимодействие CH₃TiCl₃ с α-алкоксиальдегидами:

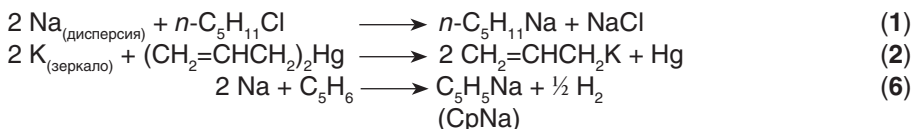


В отличие от алкокогалатов титана CH₃TiCl₃ может выступать в качестве кислоты Льюиса. Предположительно, в процессе этой реакции образуется промежуточный октаэдрический хелатный комплекс, в котором внутри- или межмолекулярный перенос метильной группы предпочтительно протекает с менее стерически затрудненной стороны координированного альдегида (Reetz, 1987).

5.2. Металлоорганические соединения тяжелых щелочных металлов

По сравнению с огромным значением литийорганических соединений практически для всех областей элементоорганической химии соединения тяжелых щелочных металлов за исключением C₅H₅Na (CpNa) играют лишь небольшую роль.

Синтез

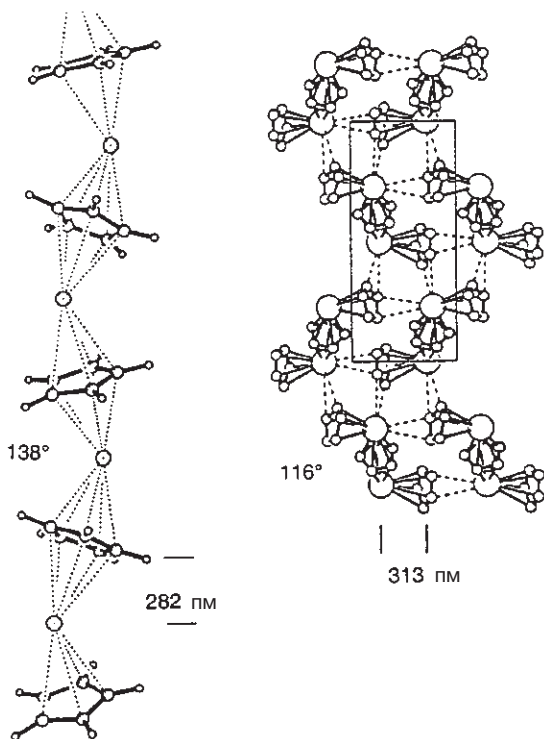


Строение и характер связи

В группе щелочных металлов ионный характер связи M—C увеличивается от Li к Cs, поскольку с увеличением размера катионы щелочных металлов стано-

вятся менее поляризующими. CH_3Na имеет структуру CH_3Li . Строение CH_3K , CH_3Rb и CH_3Cs лучше всего описывается кристаллической решеткой типа NiAs (CH_3^- в центре тригональной призмы из шести катионов M^+ , каждый из которых в свою очередь окружен октаэдром из шести анионов CH_3^-) (Weiss, 1993). Это изменение типа упаковки отражает увеличение отношения радиусов M^+/CH_3^- , поскольку ионные радиусы $r(\text{M}^+)$ можно грубо разделить на две группы: Li^+ 69, Na^+ 97 пм и K^+ 133, Rb^+ 147, Cs^+ 167 пм.

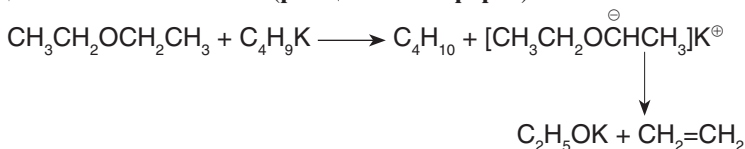
Бóльшие ионные радиусы K^+ , Rb^+ и Cs^+ также оказывают влияние на структуры цикlopentadiенильных производных, которые имеют как сходства, так и различия с цикlopentadiенидом лития. CpLi и CpNa имеют одинаковое строение в кристаллическом состоянии, а «натриоцен» $[\text{Cp}_2\text{Na}]^-$ соответствует по структуре литиоцен-аниону $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$ (Harder, 1996). Напротив, CpK кристаллизуется в виде зигзагообразных цепей с углом $\text{K}-\text{K}-\text{K}$, равным 138° (Olbrich, 1997). Такое искажение, а также большое расстояние между ионом калия и центром цикlopentadiенильного кольца (282 пм) позволяет образовать дополнительное η^2 -взаимодействие между K^+ и Cp -лигандами соседней цепи. Однако не следует считать это взаимодействие причиной искажения, так как скошенные структуры являются обычными для сэндвичевых соединений тяжелых непереходных элементов, даже в случае изолированных молекул в газовой фазе (см. с. 66). Скошенная структура также наблюдается для трехпалубного анионного комплекса $[\text{Cs}_2\text{Cp}_3]^-$. Большой координационный радиус катиона Cs^+ также делает благоприятными межмолекулярные взаимодействия.



Скошенные сэндвичевые структуры в кристаллах CpK (Olbrich, 1997) и $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Cs}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Harder, 1996). В кристаллическом слое анионов $[\text{Cs}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^-$ можно заметить внутримолекулярную координацию плоскости Cp кольца и межмолекулярную координацию его грани.

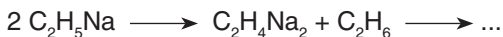
Реакционная способность

Органические производные тяжелых щелочных металлов чрезвычайно реакционноспособны и медленно металлируют даже насыщенные углеводороды (в которых они нерастворимы). Растворение же в других средах, как правило, сопровождается реакцией с растворителем. Высокая активность органических соединений щелочных металлов обусловлена их ярко выраженным карбанионным характером. Эфиры медленно металлируются в α -положение с последующим отщеплением алкоглята (**расщепление эфиров**):



Реакция протекает особенно быстро в случае циклических эфиров, таких как THF. В последнем случае она является препаративным методом получения енолята ацетальдегида $\text{LiO}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Другой реакцией, ограничивающей стабильность этих соединений, является диспропорционирование (алкильное производное щелочного металла металлирует само себя):



а также β -отщепление гидрида:



Более устойчивые соединения образуются, если карбанион стабилизирован сопряжением и отрицательный заряд эффективно делокализован как, например, в $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ или Ph_3CK .

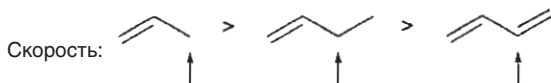
В то время как использование простых органических производных тяжелых щелочных металлов на практике достаточно ограничено, сочетание *n*-бутиллития и *трет*-бутилата калия (так называемое **супероснование Лохмана—Шлоссера** LSB находит широкое применение в органическом синтезе (*Schlosser*, 1988). Несмотря на эффективность этого реагента, его действующее начало до сих пор остается не ясным. Предположение о промежуточном образовании *трет*-бутилкалия в результате метатезиса было опровергнуто несколькими экспериментальными исследованиями. Наиболее интересными особенностями LSB являются:

1) высокая активность в реакциях металлирования даже слабых CH -кислот

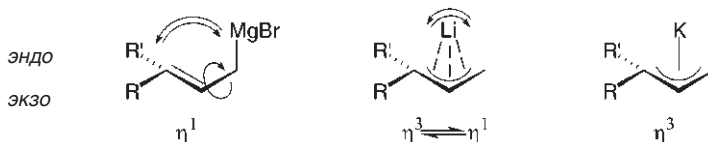


n-Бутиллитий в реакции дает продукт присоединения по двойной связи $\text{C}=\text{C}$.

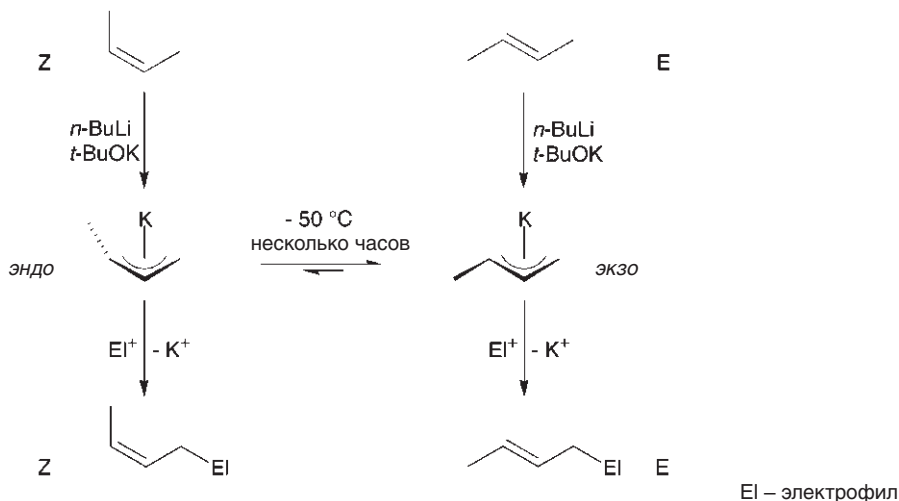
2) региоселективность металлирования



3) конфигурационная стабильность аллилкалиевых соединений

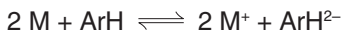


В то время как перегруппировка $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$ (**металлотропия**) и вращение вокруг одинарной связи C—C приводят к быстрой смене стороны координации (сверху/снизу относительно плоскости C_3) и *экзо/эндо*-изомеризации заместителей в аллилмагнибромидов и аллиллитиевых производных, аллилкалиевые соединения конфигурационно значительно более стабильны. Это позволяет проводить стереоселективный синтез при условии низкой скорости установления *экзо* \rightleftharpoons *эндо*-равновесия (Schlosser, 1993).



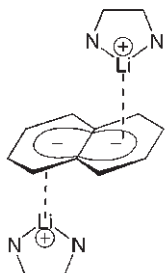
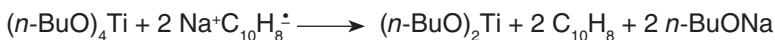
Комплексы щелочных металлов с ароматическими системами

Кроме элементоорганических соединений щелочных металлов, образующихся в результате расщепления одной из связей в исходном органическом субстрате, существует другой класс соединений, которые генерируются при переносе электрона с щелочного металла на ароматическую систему без разрыва связей:

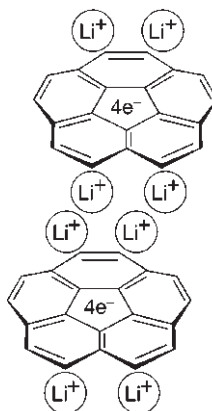


Анион-радикалы $ArH^{\cdot -}$ и, как правило, диамагнитные дианионы ArH^{2-} имеют и теоретическое, и практическое значение. Темно-зеленый раствор нафталидена натрия $Na^+C_{10}H_8^{\cdot -}$ в эфирных растворителях (таких как DME или THF) является **индикаторным восстановителем** для синтеза комплексов металлов в низких степенях окисления. Привлекательной особенностью этого реагента является возмож-

ность использовать сильный восстановитель в гомогенной среде ($E_{1/2}(\text{C}_{10}\text{H}_8^{0/-}) = -2,5 \text{ В}$ относительно насыщенного каломельного электрода). *Пример:*



Комплексы щелочных металлов с аренами были также получены и в кристаллическом состоянии. Соединение $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]\text{C}_{10}\text{H}_8$ (Stucky, 1972) может рассматриваться как ареновый комплекс непереходного металла; такое определение оставляет открытым вопрос о преобладающем типе связи.

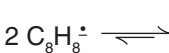


Высшие полициклические ароматические углеводороды могут присоединять значительное количество дополнительных электронов. Например, кораннулен, который можно рассматривать как треть структуры фуллерена, образует сэндвич $\text{Li}_4(\text{C}_{20}\text{H}_{20})_2$ с четырьмя эндо- и экзо-расположенными катионами лития (Scott, 1994).

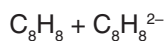
Перенос электрона в циклическую ароматическую систему часто приводит к структурным изменениям:



неплоский,
4n π-электронов,
циклоалкен

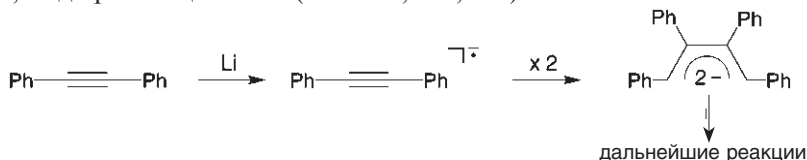


плоский,
4n+1 π-электронов,
полуароматический
(Pörschke, 1997)

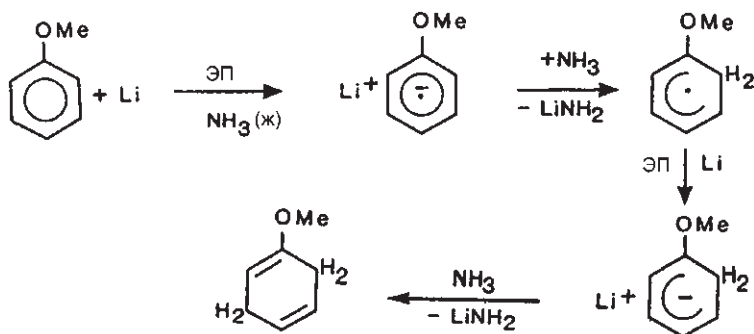


плоский,
4n+2 π-электронов,
ароматический

В то время как анион-радикалы циклических сопряженных систем обычно остаются мономерными, анион-радикалы нециклических субстратов димеризуются или полимеризуются. Эта особенность используется в общем **методе синтеза пятичленных гетероциклов**, содержащих гетероатомы B, Si, Sn, P, As, и Sb, из дифенилацетилена (см. с. 88, 148, 213).



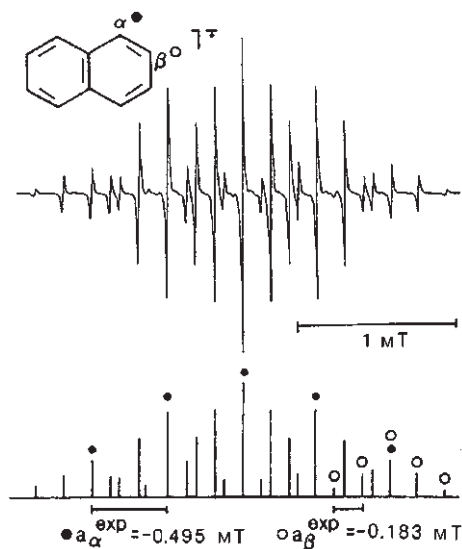
В присутствии доноров протонов комплексы щелочных металлов с ароматами вступают в дополнительные реакции. Синтетически важным примером является **восстановление по Бёрчу**, которое протекает через последовательные стадии электронного переноса (ЭП) и протонирования. *Например:*



Дополнение 3. ЭПР-спектроскопия элементоорганических соединений щелочных металлов

1) Анион-радикалы ароматических систем

При образовании комплекса щелочного металла $M + AgH^{\cdot-}$ неспаренный электрон локализуется на нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) нейтральной молекулы AgH . Аналогично, высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) имеет один неспаренный электрон в катион-радикале $AgH^{\cdot+}$. Таким образом, ЭПР-спектры $AgH^{\cdot+}$ и $AgH^{\cdot-}$ позволяют получить экспериментальную информацию о **форме и строении граничных орбиталей ВЗМО и НСМО**, образованных из p_x -орбиталей углеродного остова. Поскольку региоселективность химических реакций часто определяется орбитальным контролем (*Fukui*, 1981), представление о форме граничных орбиталей является важным и с практической точки зрения. *Например:*



В анион-радикале нафталина $C_{10}H_8^{\cdot-}$ неспаренный электрон находится на ВЗМО. Из-за разной вероятности нахождения электрона в α - и β -положениях в спектре ЭПР $C_{10}H_8^{\cdot-}$ наблюдаются два сигнала с разными константами сверхтонкого расщепления электрон-протон $a(^1H_\alpha)$ и $a(^1H_\beta)$.

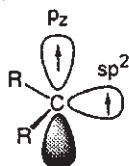
Форма орбитали ψ_K , на которой находится неспаренный электрон можно вычислить из анализа ЭПР-спектра по уравнению Макконнела (McConnell):

$$a(^1H_\mu) = Q \cdot c_{K\mu}^2$$

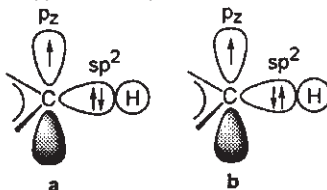
$c_{K\mu}$ — вклад атомной p -орбитали атома C_μ в молекулярную орбиталь ψ_K
 $a(^1H)$ — константа изотропного сверхтонкого расщепления
 $Q = -2,3 \text{ мТ}$

Параметр Q описывает эффективность σ - π спиновой поляризации. Это явление приводит к возникновению спиновой плотности на протонах и, следовательно, появлению изотропного сверхтонкого расщепления $a(^1H)$ в спектрах π -радикалов. Механизм σ - π -поляризации спина можно представить следующим образом:

триплетный карбен



фрагмент π -радикала

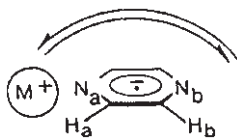


В триплетном карбене ортогональные орбитали p_z и sp^2 заняты неспаренными электронами с параллельными спинами, иллюстрируя действие первого правила Хунда для молекул. Можно сказать, что неспаренные электроны в триплетном карбене связаны ферромагнитно. Первое правило Хунда распространяется и на дважды заполненные sp^2 -орбитали в π -радикалах. В результате один из электронов C—H-связи, расположенный ближе к p_z -орбитали, имеет предпочтительную параллельную ориентацию спина (корреляция спина). Таким образом, конфигурация спинов **a** более выгодна, чем **b**, что приводит к возникновению небольшой отрицательной спиновой плотности на атоме водорода и объясняет отрицательные значения констант сверхтонкого расщепления $a(^1H)$. Предпочтительность триплетного состояния и поляризация спина также используются для объяснения магнитных свойств (с. 485 и сл., 540 и сл.).

Уравнение Макконнела (в наиболее удобной форме) было использовано для анализа многих π -радикалов и подтвердило достоверность квантовохимических расчетов их электронной структуры.

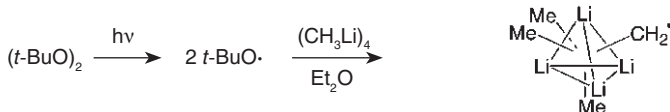
Часто случается, что помимо сверхтонкого расщепления от магнитного ядра анион-радикала, проявляется расщепление, вызванное катионом (например, Na^+ , спин ядра $I = 3/2$). В этом случае ЭПР-спектроскопия дает непосредственную информацию о структуре ионной пары M^+AgH^- (контактная или сольватно-разделенная ионная пара).

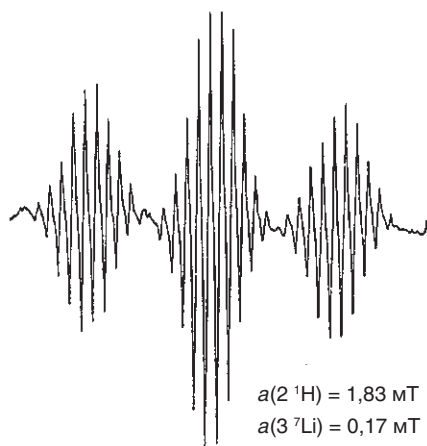
Как и ЯМР, ЭПР-спектроскопия удобна для изучения динамических процессов. Примером может служить ионная пара $M^+[\text{пирозин}]^-$ в растворе THF (Atherton, 1966).



Li^+ прочно координирован с одним из двух атомов азота. Это следует из картины сверхтонкого расщепления, которая определяется неэквивалентностью констант $a(^1H_a) \neq a(^1H_b)$ и $a(^{14}N_a) \neq a(^{14}N_b)$. Na^+ перемещается между двумя атомами азота (энергия активации этого процесса 30 кДж/моль) медленно при -65°C и быстро при $+23^\circ\text{C}$ в масштабе времени ЭПР (10^{-6} – 10^{-8} с). При быстром обмене структура сверхтонкого расщепления имеет константы $a(4^1H) = 0,27 \text{ мТ}$, $a(2^{14}N) = 0,714 \text{ мТ}$ и $a(^{23}Na) = 0,055 \text{ мТ}$.

2) Сохранение тетрамерной структуры $[CH_3Li]_4$ в растворе



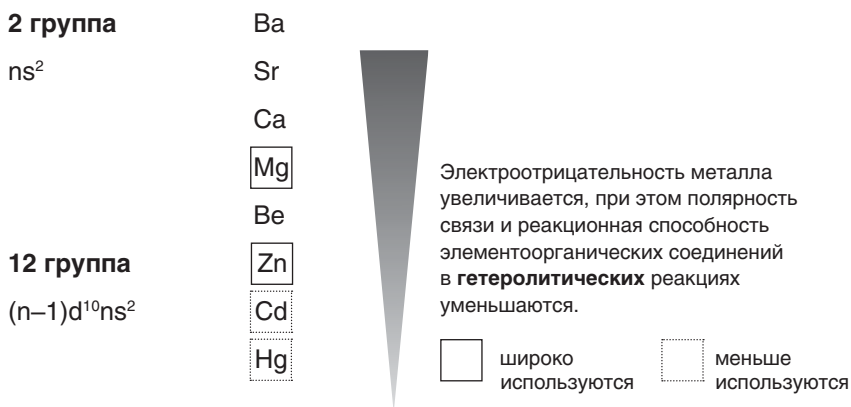


Генерируемые фотохимически радикалы $t\text{-BuO}^\bullet$ отщепляют атом водорода от тетрамера $[\text{CH}_3\text{Li}]_4$. Строение радикала $(\text{CH}_3)_3\text{LiCH}_2^\bullet$ было установлено на основании спектра ЭПР, который представляет собой триплет (2 ^1H , $I = 1/2$) децетов (3 ^7Li , $I = 3/2$) (Kochi, 1973).

В дополнение к структурной информации наблюдаемое в растворе сверхтонкое расщепление подтверждает высокую степень ковалентности связи $\text{Li}-\text{C}$.

6 Элементоорганические соединения металлов групп 2 и 12

Среди элементоорганических соединений металлов второй (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) и двенадцатой (Zn, Cd, Hg) группы производные магния благодаря их широкому применению в органическом синтезе имеют наибольшее значение. Кадмий- и ртутьорганические соединения также используются, однако в значительно меньшей степени. Реакционная способность этих соединений снижается с уменьшением полярности связи C–M (т. е. различия в электроотрицательности металла и углерода):



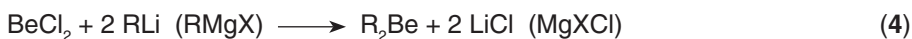
Магнийорганические соединения обладают уникальным сочетанием высокой реакционной способности и легкой доступности. Высокая активность соединений ртути R_2Hg в реакциях переметаллирования предположительно обусловлена **гомолитическим** разрывом связи Hg–C.

6.1. Органические соединения щелочноземельных металлов (группа 2)

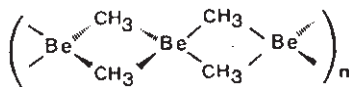
6.1.1. Бериллийорганические соединения

Бериллийорганические соединения отличаются высокой токсичностью, чувствительностью к воздуху и влаге, а также разнообразным пространственным строением.

Синтез и строение

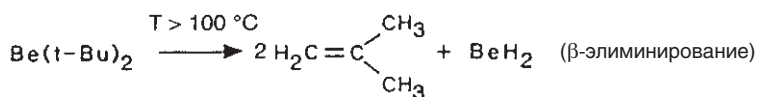


Соединения типа BeR_2 являются кислотами Льюиса и образуют стабильные эфиры $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{BeR}_2$. Поэтому получение BeR_2 в свободном виде представляет собой сложную задачу.

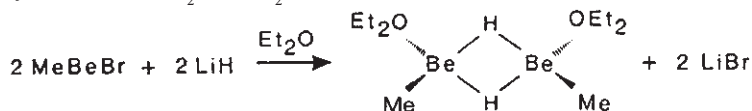


Как и BeCl_2 , диметилбериллий BeMe_2 – полимерное твердое вещество с кристаллической структурой типа SiS_2 . Связующие мостики цепи напоминают $2e3s$ -связи в структуре Al_2Me_6 , что отражает «диагональное сходство» бериллия и алюминия. Расстояние $d(\text{Be}-\text{Be}) = 210$ пм, угол $(\text{Be}-\text{C}-\text{Be}) = 66^\circ$ (Rundle, 1951).

В газовой фазе молекулы BeR_2 имеют мономерную и линейную структуру, что свидетельствует о sp -гибридизации атома бериллия. По стерическим причинам, $\text{Be}(t\text{-Bu})_2$ является мономером и в твердой фазе. Термолиз этого соединения позволяет получить чистый, несольватированный гидрид бериллия:

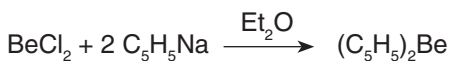


BeMe_2 не имеет β -атомов водорода, необходимых для реакции отщепления, и поэтому разлагается только при $T > 200^\circ\text{C}$. Аналогично магниорганическим соединениям, пара BeR_2 и BeX_2 (X – галогенид-ион) образует равновесную смесь: $\text{BeR}_2 + \text{BeX}_2 \rightleftharpoons 2 \text{RBeX}$

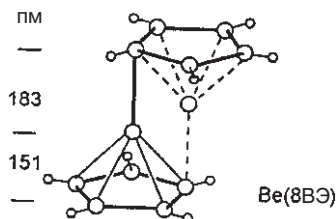


Органические гидриды бериллия (которые можно получить из RBeX и гидридов металлов) по данным ЯМР ^1H содержат гидридные мостики $\text{Be}-\text{H}-\text{Be}$. Таким образом, можно заключить, что **гидридные мостики более предпочтительны, чем алкильные**. Димеры имеют *цис*- и *транс*-конфигурацию, которые претерпевают медленную (в масштабе времени ЯМР) изомеризацию с промежуточным разрывом мостиковых связей.

Определение структуры **бериллоцена** долгое время было проблематичным, поскольку исследование различных кристаллических агрегатов приводило к различной геометрии.



(Fisher, 1959)



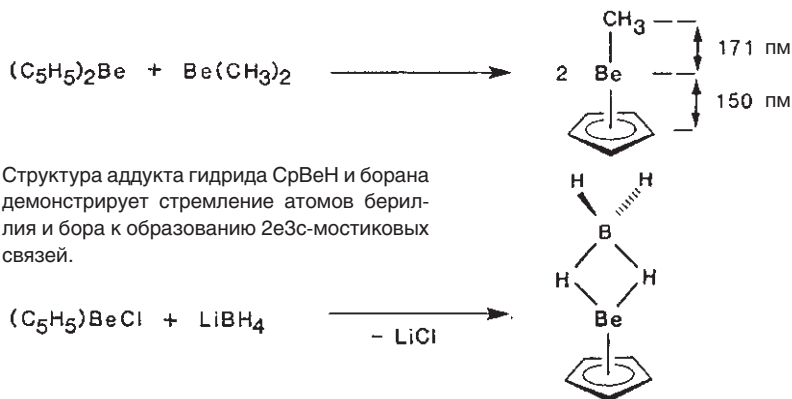
Рентгеноструктурный анализ при низкой температуре (Beattie, 1984) помог прояснить ситуацию. Его результаты показали, что **кристаллический бериллоцен** обладает структурой **сдвинутого сэндвича** с цикlopentadiенильными лигандами в заторможенной конформации, что соответствует формуле $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$. Пунктирные линии показывают, что атом бериллия может занимать одно

из двух эквивалентных положений между сдвинутыми кольцами, что в кристалле приводит к статистической разупорядоченности. Прямой угол между плоскостью Cr -кольца и связью $\text{Be}-\text{C}$ указывает на то, что $\eta^1-\text{C}_5\text{H}_5$ -кольцо связано с бериллием через $\text{C}(p_z)$ -орбиталь из практически ненарушенной циклической π -системы. Новая интерпретация данных электронной дифракции приводит к аналогичной структуре газообразного бериллоцена.

В растворе молекула $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ имеет дипольный момент ($\mu = 2,24$ Д в циклогексане). Однако спектр ЯМР ^1H показывает эквивалентность C_5H_5 -колец. По-видимому, переход атома бериллия между двумя положениями является очень быстрым в масштабе времени ЯМР (такое изменение структуры называется **стереохимической нежесткостью** или **гаптотропной перегруппировкой**). Это также приводит к легким реакциям бериллоцена с кислородом и водородом.

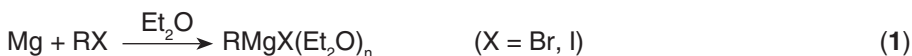
Характер связи в бериллоцене преимущественно ионный. Одной из структурных особенностей является то, что при оптимальном расстоянии $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5-\text{Be}$ расстояние между лигандами $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ оказывается меньше, чем сумма их ван-дерваальсовых радиусов. Декаметилбериллоцен Cr^*_2Be обладает нормальной η^5, η^5 -сэндвичевой структурой (Carmona, 2000).

Реакция бериллоцена с диметилбериллием приводит к образованию полу-сэндвичевого соединения, которое с позиций правил Уэйда (с. 94) можно рассматривать как *нидо*-кластер. Хлорид CrBeCl относится к тому же структурному типу ($d(\text{Be}-\text{Cl}) = 187$ пм, $d(\text{Be}-\text{Cr}) = 145$ пм).



6.1.2. Магнийорганические соединения

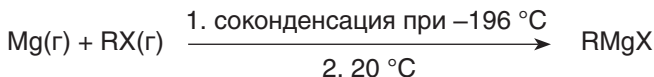
Синтез



Для активации поверхности магния используют различные реагенты, например I_2 . Образующийся в этом случае MgI_2 связывает следы воды в реакционной смеси. В более экономичной промышленной методике для получения реагентов Гриньяра в качестве растворителя используется смесь алканов и THF:

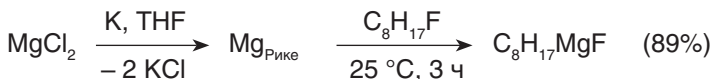


Несольватированные **реагенты Гриньяра** можно синтезировать соконденсацией паров магния и алкилгалогенидов на охлажденную поверхность (Klabunde, 1974):



Титрование дителлуридами (с. 33) является одним из многих методов **стандартизации** растворов RMgX .

Очень активную форму магния можно получить по методу Рике (Rieke, 1977) восстановлением безводного MgCl_2 металлическим калием. Магний Рике реагирует даже с инертными фторалканами:

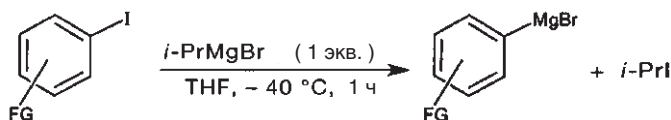


Магний Рике можно отнести к классу **активных металлов**, реакционная способность которых увеличена за счет физического или химического воздействия (Fürstner, 1993).

К физическим методам воздействия относятся обработка реакционной смеси ультразвуком, использование металла, конденсированного из газовой фазы (в этом случае образуются малые металлические кластеры) или полученного в результате электрохимического восстановления растворов безводных солей металлов.

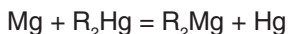
Химическими методами получения активных металлов являются восстановление различных соединений щелочными металлами или, что более надежно, их производными типа нафталенида лития. Также возможно получение с помощью гомолитического распада лабильных аддуктов, таких как Mg -антрацен (термический распад) или соединений переходных металлов (фотохимический распад, с. 357). Металлы, нанесенные на инертную подложку, например, графит, также весьма реакционноспособны, благодаря увеличению активной поверхности и интеркаляции. Примером может служить распространенное соединение калия с графитом C_8K . При его обработке MgI_2 образуется магний-графит, который позволяет получать реагенты Гриньяра с количественными выходами уже при -78°C .

Функционализированные реагенты Гриньяра можно получить при низкой температуре реакцией обмена с органическими иодидами.

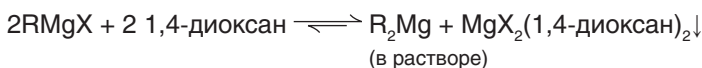


Этот путь позволяет обойти наиболее существенные проблемы, возникающие при синтезе магнийорганических соединений с такими функциональными группами (FG), как Br, CONR_2 , COOR (Cahiez, 1998).

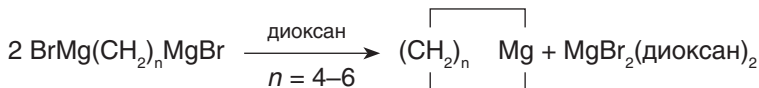
Бинарные органические соединения магния можно получить трансметаллированием:



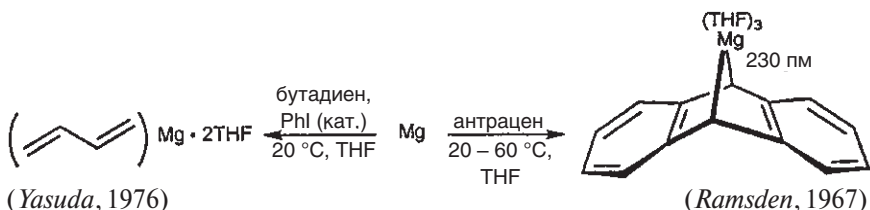
а также смещением *равновесия Шленка* с помощью растворителя, например диоксана:



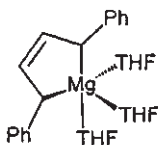
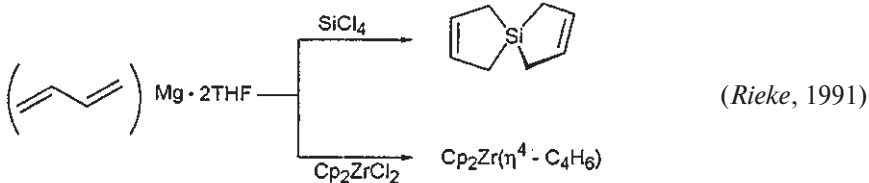
Еще сильнее это равновесие смещают полиэфиры типа $\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$, где $n = 2-5$ (Saheki, 1987). Используя этот метод можно получить **циклические магнийорганические соединения**:



Помимо органических галогенидов напрямую реагируют с магнием различные соединения, содержащие сопряженные двойные связи $\text{C}=\text{C}$:

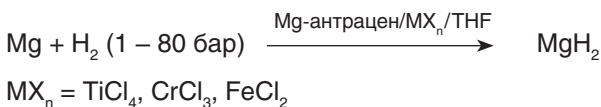


Mg-бутадиен — аддукт магния с бутадиеном $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2\text{THF}$ — представляет собой белое полимерное слабо растворимое вещество не установленного строения, которое выступает в реакциях в качестве источника дианиона $\text{C}_4\text{H}_6^{2-}$. Оно также используется как предшественник $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$ -лиганда (Nakamura, 1985).

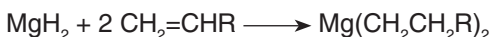


Структура дифенилбутадиенмагния была определена методом дифракции рентгеновских лучей. Она представляет собой цикл MgC_4 с нетипичным для магния координационным числом 5 (Nakamura, 1982).

Mg-антрацен (оранжево-желтые кристаллы, структура: Raston, 1988) реагирует с безводными хлоридами переходных металлов с образованием катализатора, используемого для гидрирования магния в мягких условиях (Bogdanović, 1980):



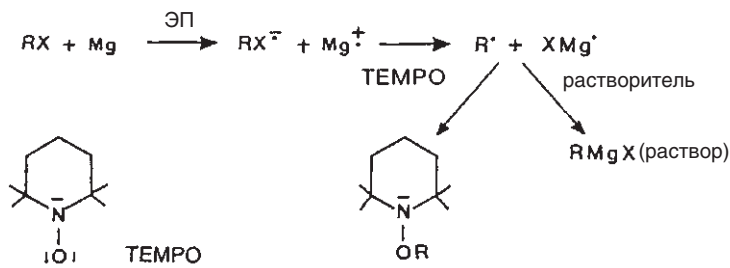
MgH_2 присоединяется к терминальным алкенам (**гидрометаллирование**):



а при разложении выше 300°C образует пирофорный магний, свободный от растворителей и галогенидов, который можно использовать в целях синтеза. Кроме того, MgH_2 находит применение как источник молекулярного водорода (Bogdanović, 1990).

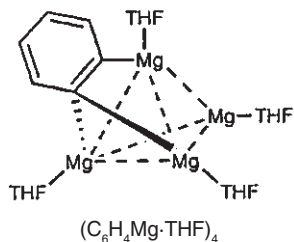
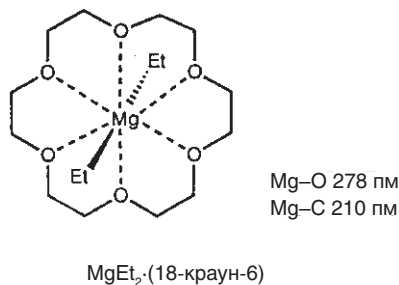
Строение и механизм образования магнийорганических соединений

Несмотря на широкое применение реагентов Гриньяра в органическом синтезе, детали механизма их образования, агрегация в растворах и последующие реакции до сих пор являются предметом исследования (Ashby и др., 1975). Результаты, полученные группой профессора Валборски (Walborsky, 1990), позволяют предположить, что образование RMgX инициируется одноэлектронным переносом (ЭП). Промежуточное образование радикалов R^\bullet подтверждается их перехватом с помощью 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (TEMPO) (Whitesides, 1989):



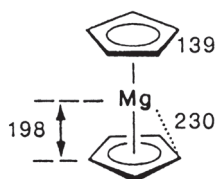
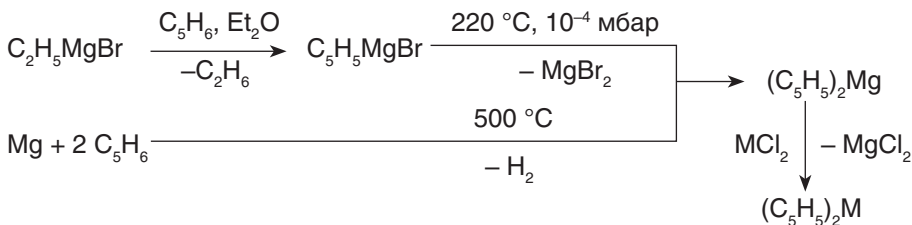
Реакции электронного переноса катализируются многими переходными металлами. Поэтому для изучения механизма образования реагентов Гриньяра необходимо использовать сверхчистый магний. Такие исследования опровергли многие полученные ранее данные.

$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, как и $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, имеет **полимерную структуру** с $2e3c$ -мостиковыми связями $\text{Mg}-\text{C}-\text{Mg}$. В то же время магнийорганические соединения с объемистыми группами кристаллизуются в виде мономеров (например, $\text{Mg}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$, Eaborn, 1989). Из эфирных растворителей реагенты Гриньяра кристаллизуются в виде сольватов $\text{RMgX} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ с тетраэдрическим окружением атома металла. В случае хелатного эфира 18-краун-6 молекула комплекса имеет структуру волчка с осью MgEt_2 (Richey, 1988).



Необычное решение проблемы строения *o*-фенилмагния $\text{C}_6\text{H}_4\text{Mg} \cdot \text{THF}$ было найдено самой природой: вместо напряженного металлациклопропена это соединение образует тетрамерную структуру с *o*-фениленовыми мостиками, связывающими грани. Один из атомов углерода образует обычную $2e2c$ -связь с магнием, в то время как соседний углерод участвует в $2e3c$ -связи с двумя атомами Mg. Существует определенное сходство между гетерокубановыми структурами (MgC_6H_4) и $(\text{LiCH}_3)_4$ (Bickelhaupt, 1993).

Легкодоступный **магниоцен** $(C_5H_5)_2Mg$ (Fisher, Wilkinson, 1954) широко используется в качестве реагента для переноса лиганда C_5H_5 .



$(C_5H_5)_2Mg$ – пирофорное белое кристаллическое вещество, сублимируется при $50^\circ C/10^{-3}$ мбар, растворяется в полярных и неполярных апротонных растворителях, легко гидролизуется. Приведенные структурные параметры относятся к кристаллическому состоянию (Weiss, 1975). В газовой фазе длины связей немного увеличиваются и заслоненная конформация становится предпочтительной (электронная дифракция, Haaland, 1975).

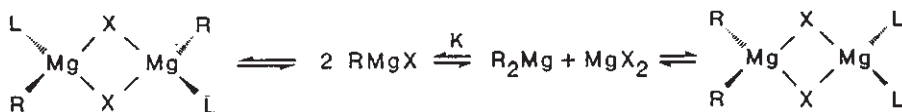
Движущей силой переноса циклопентадиенильного лиганда с $(C_5H_5)_2Mg$ при реакции с галогенидами переходных металлов является в первую очередь образование MgX_2 . Характер связи в магниоцене и особенно соотношение ионной и ковалентной составляющих до сих пор являются предметом дискуссии. Структурное сходство с ферроценом и отсутствие дипольного момента не являются доказательством ковалентного характера связи, поскольку и в случае полностью ионной связи наиболее стабильной будет симметричная сэндвичевая структура. Более того, молекулярная кристаллическая решетка также не обязательно подразумевает ковалентное связывание в $(C_5H_5)_2Mg$, так как из-за несопоставимых размеров Mg^{2+} и $C_5H_5^-$ упаковка с узлами, занятыми тройным ионном $(C_5H_5)_2Mg^{2+}$, будет более выгодной, чем простая ионная решетка. На высокую полярность связи в $(C_5H_5)_2Mg$ указывают проводимость растворов магниоцена в NH_3 и THF, мгновенный гидролиз $(C_5H_5)_2Mg$ до $Mg(OH)_2$ и C_5H_6 , а также сходство химического сдвига в спектре ЯМР ^{13}C с аналогичными данными для циклопентадиенильных производных щелочных металлов:

Характер связи	ионный			ковалентный
Соединение	$(C_5H_5)Li$	$(C_5H_5)Na$	$(C_5H_5)_2Mg$	$(C_5H_5)_2Fe$
δ (ЯМР ^{13}C), м.д.	103.6	103.4	108.0	68.2

В то же время данные ЯМР ^{25}Mg , свидетельствующие о сбалансированном распределении заряда между центральным атомом металла и лигандами, представляют иной взгляд на дискуссию о характере связи в магниоцене (Benn, 1986).

Строение реагентов Гриньяра в растворе

Краткое описание поведения реагентов Гриньяра в растворе можно представить **равновесием Шленка** (Schlenk, 1929):



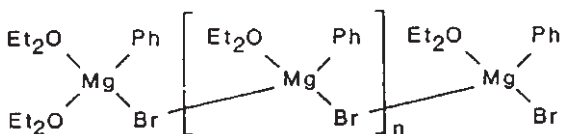
L — молекула донорного растворителя, обычно эфира

$K = 0,2$ для EtMgBr

Эквимольная смесь MgX_2 и R_2Mg в эфире проявляет те же свойства, что и реагент Гриньяра RMgX , приготовленный обычным способом. Радиоактивные атомы ^{28}Mg (β -распад, $\tau_{1/2} = 21.2$ ч) добавленные в раствор в виде $^{28}\text{MgBr}_2$, быстро распределяются между MgX_2 , RMgX и R_2Mg в статистическом соотношении.

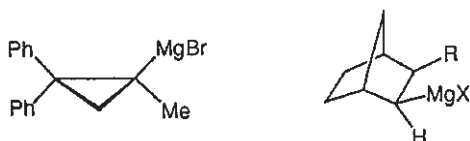
Динамический характер равновесия Шленка также проявляется в спектре ЯМР ^1H раствора CH_3MgBr . При комнатной температуре в этом спектре наблюдается лишь один сигнал метильных протонов, что указывает на быстрый обмен CH_3 -групп между CH_3MgBr и $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$. Различные сигналы появляются лишь при $< -100^\circ\text{C}$ (медленный обмен). Прямое исследование равновесия Шленка возможно провести с помощью **спектроскопии ЯМР ^{25}Mg** , которая позволяет независимо наблюдать и охарактеризовать все частицы, находящиеся в растворе (Benn, 1986). Так, при 37°C в THF наблюдаются три сигнала $\delta = 99,2$ (Et_2Mg), $56,2$ (EtMgBr) и $13,9$ м.д. (MgBr_2), которые при 67°C сливаются в один сигнал при $\delta = 54$ м.д. Эти данные отражают кинетику и температурную зависимость равновесия Шленка.

Детальное изучение влияния растворителя, концентрации и природы органической группы R показало, что реальное состояние системы гораздо сложнее, чем равновесие Шленка. Так, RMgX в THF существует в виде мономеров $\text{RMgX}(\text{THF})_2$ в широком диапазоне концентраций. Напротив, в эфире реагенты Гриньяра остаются мономерными только в очень разбавленных растворах (< 0.1 М), в то время как при более высоких концентрациях образуются олигомерные циклы и цепи.



В целом **галогенидные мостиковые 4e3c-связи более предпочтительны по сравнению с алкильными 2e3c-мостиками**. В случае $t\text{-BuMgX}$ в растворе наблюдаются только мономеры и димерные ассоциаты.

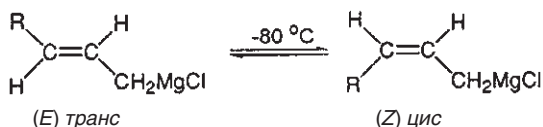
Равновесие типа Шленка приводит к тому, что реагенты Гриньяра, как правило, нельзя получить в энантиомерно-чистой форме, т. е. стереохимическая информация $\alpha\text{-C}$ атома хирального предшественника R^*X теряется при образовании R^*MgX (Hoffmann, 2003). Однако существуют и отклонения от этого правила. Так, инверсия конфигурации происходит заметно медленнее у вторичного атома углерода, который является частью жесткой циклической системы. *Например:*



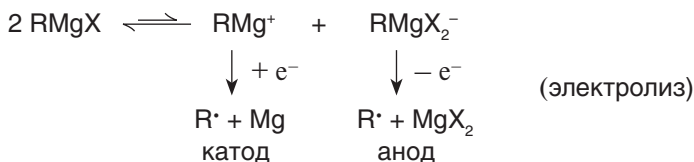
(Davies, 1969)

можно получить в энантиомерно-чистой форме

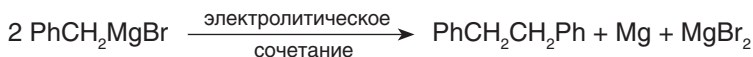
Аллилмагниевые производные теряют изначальную конфигурацию в результате быстрой *цис*, *транс*-изомеризации (Grutzner, 1973).



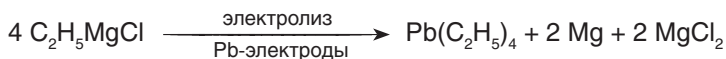
Растворы RMgX в Et_2O обладают слабой проводимостью, что свидетельствует о незначительной диссоциации:



В процессе электролиза на катоде и аноде образуются радикалы R^\cdot , которые при определенной стабильности могут давать продукты димеризации:

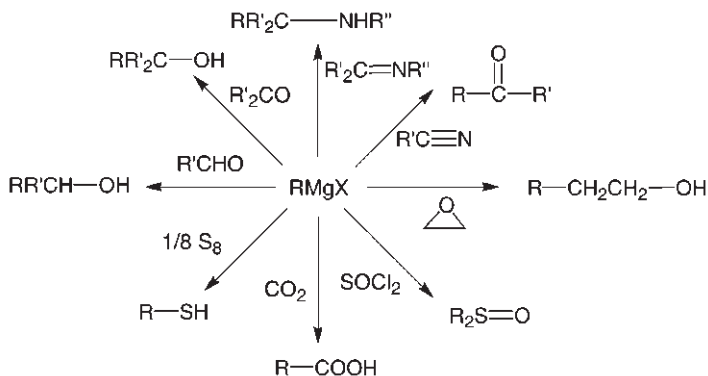


В противном случае радикалы могут реагировать с материалом электрода, что используется, например, в промышленном процессе получения тетраэтилсвинца:

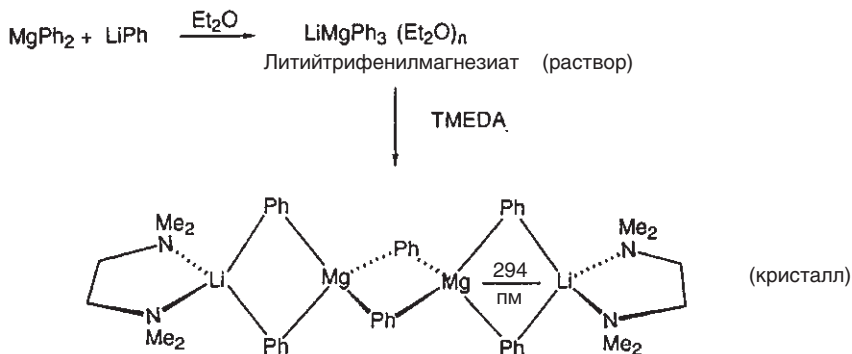


Реакционная способность магнийорганических соединений

Из множества различных реакций органического синтеза, в которых применяются реагенты Гриньяра, здесь представлена лишь небольшая часть (показаны продукты реакции после гидролиза):



Магниеые «ат-комплексы» $Mg_xM_yR_z$ (M — металл 1-й, 2-й или 13-й группы) были впервые описаны Виттигом (*Wittig*, 1951):



Центральное звено $[Mg_2Ph_6]^{2-}$ изоэлектронно и изоструктурно Al_2Ph_6 (с. 105). Исходя из расстояний $Li-C$ можно заключить, что мостиковая $2e3c$ -связь $Li-C_{Ph}-Mg$ имеет ковалентный характер (*Weiss*, 1978).

В случае, когда металлы имеют близкую электроотрицательность, образуется полностью ковалентная структура с алкильными $2e3c$ -мостиками (*Stucky*, 1969):



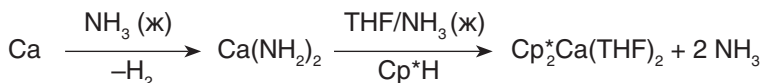
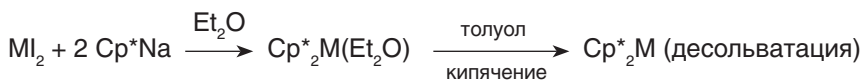
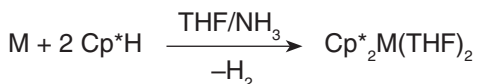
6.1.3. Органические соединения кальция, стронция и бария

Синтез органических производных тяжелых щелочноземельных металлов весьма сложен и требует тщательного контроля условий реакции. Поскольку использование этих соединений в органическом синтезе ограничено (они не дают особых преимуществ по сравнению с реагентами Гриньяра), то их химия не была широко исследована. Барийорганические соединения имеют ограниченное применение в качестве инициаторов полимеризации. Как и соединения тяжелых щелочных металлов, аналоги реагентов Гриньяра типа RMX ($M = Ca, Sr, Ba$) отрывают протон от α -углеродного атома эфирных растворителей. Это свойство, а также нерастворимость RMX в углеводородах затрудняет изучение их поведения в гомогенных растворах.

В соответствии с меньшей электроотрицательностью и большим радиусом катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} органические соединения тяжелых щелочноземельных элементов образуют более ионные связи и имеют большие координационные числа по сравнению с бериллиевыми и магниевыми аналогами. Именно поэтому элементоорганическая химия $Ca-Ba$ больше напоминает химию соединений двухвалентных лантаноидов Y^{2+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , чем легких металлов Be^{2+} и Mg^{2+} (*Hanusa*, 1990).

Методы синтеза, принцип активации металла и механизм образования соединений Ca , Sr и Ba аналогичны химии магния, однако тяжелые щелочноземельные металлы проявляют большую активность.

Несколько примеров синтеза ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$):

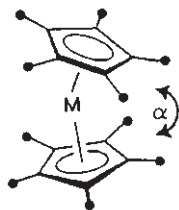


Синтез высокочувствительных к воздуху и влаге ди(циклопентадиенильных) соединений Ca , Sr и Ba (**кальциоцен**, **стронциоцен**, **барийоцен**) не следует рассматривать просто как получение производных; эта работа привела к появлению новых необычных структур. Кристаллический $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ образует полимерные цепи (*Stucky*, 1974). Расстояние металл–кольцо в кальциоцене больше, чем в магниоцене, что позволяет образовывать межмолекулярные связи. Структурная информация об изолированных сэндвичевых молекулах доступна только для перметилированных производных $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$.

Здесь необходимо упомянуть о некоторых свойствах **пентаметилциклопентадиенильного лиганда** C_5Me_5^- (Cr^*), благодаря которым его часто используют в элементоорганической химии (*Jutzi*, 1987). Основные преимущества Cr^* по сравнению с Cr таковы:

- Более сильные π -донорные и слабые π -акцепторные свойства.
- Более ковалентная (и менее ионная) связь с металлом в сэндвичевых соединениях.
- Большая термическая стабильность комплексов.
- Кинетическая стабилизация соединений за счет стерического экранирования центрального металла. Это, в частности, приводит к уменьшению льюисовской основности металлоценов.
- Слабые межмолекулярные взаимодействия, уменьшается тенденция к образованию полимерных структур, увеличивается летучесть и растворимость.

Эти свойства позволили установить структуру ряда изолированных молекул $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}$ в газовой фазе с помощью дифракции электронов (*Blom*, 1990) и в кристалле с помощью PCA (*Hanusa*, 1993).



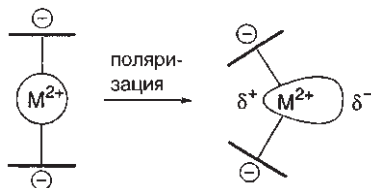
M	$\text{M}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$		MF_2
	PCA	ГЭ	ГЭ
Mg	180	180	180
Ca	147	154	140
Sr	131	149	108
Ba		148	100

Угол наклона в перметилированных металлоценах и фторидах щелочноземельных элементов. PCA – рентгеноструктурный анализ, ГЭ – газовая электронография.

Неожиданно было обнаружено, что ди(циклопентадиенильные) комплексы тяжелых щелочноземельных металлов имеют строение **скошенного сэндвича**. Следует отметить, что подобное отклонение от линейной структуры также проявляется для фторидов этих элементов в газовой фазе

(Calder, 1969), что интересно в связи с изолобальной аналогией Sr^+ и F^- . В то время как для соединений $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ (где M — р-элементы Ge, Sn, Pb) скошенную структуру можно объяснить наличием неподеленной пары электронов (с. 180), для комплексов s-элементов Ca, Sr и Ba требуется более сложная интерпретация:

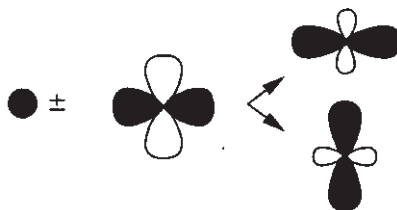
- **Электростатическая модель.** Отрицательно заряженные лиганды поляризуют электронное облако вокруг центрального атома металла и искажают его сферическую симметрию. Отталкивание между отрицательным зарядом лиганда и электронами металла минимизируется, если молекула имеет скошенную структуру (Guido, 1976; Hanusa, 1986).
- **Вандерваальсовы взаимодействия.** Расчеты методом молекулярной механики показывают, что движущей силой к образованию скошенной геометрии является увеличение вандерваальсова взаимодействия между лигандами. Это отклонение образуется только в случае металлоценов с большим центральным атомом (Ca, Sr, Ba); в магниоцене лиганды находятся на расстоянии вандерваальсовых радиусов уже при линейной геометрии ($\alpha = 180^\circ$) (Burdett, 1993; Allinger, 1995).
- **Влияние $(n-1)d$ -орбитали.** В то время как для р-элементов участие «внешних» nd -орбиталей в образовании связей является предметом дискуссий, влияние «внутренних» $(n-1)d$ -орбиталей на свойства тяжелых s-элементов становится все более очевидным. Это влияние, вероятно, вызвано уменьшением разности между энергией $(n-1)d$ - и ns -орбиталей из-за возрастающего релятивистского эффекта (с. 244). В терминах теории валентных связей это можно представить как более выгодную для тяжелых щелочноземельных металлов $(n-1)dns$ -гибридизацию (скошенная структура) по сравнению с $nsnp$ -гибридизацией (линейная структура) (Baerends, 1990).
- **Расчеты ab initio.** Результаты квантовохимических расчетов ab initio удается согласовать с экспериментом только с помощью дополнительных гипотез (Blom, 1990; Schleyer, 1992). Однако они без сомнения показывают, что энергия перехода скошенных металлоценов щелочноземельных элементов в линейную форму невысока и составляет около 4–12 кДж/моль (**гибкие элементоорганические соединения**). Такая подвижность требует проведения квантовохимических расчетов с ограничениями геометрии, которые могут изменять конечный результат.



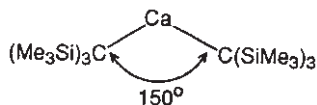
sp-гибридизация



ds-гибридизация



Структуры соединений MX_2 щелочноземельных металлов до сих пор остаются захватывающей проблемой — противоречие «здравому смыслу» и объяснениям химиков, основанным на высокой симметрии. Подобная ситуация наблюдалась в свое время при изучении эффекта Яна–Теллера. Низкая симметрия иллюстрирует постоянное соревнование между стерическими и электронными эффектами, причем последние играют решающую роль для данного класса соединений. Это подтверждено структурой ди(суперсилил)кальция, которая в отличие от линейного ди(суперсилил)цинка имеет угол $\text{C}—\text{Ca}—\text{C}$ 150° , несмотря на чрезвычайно объемистые заместители (Eaborn, 1997).

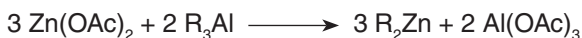
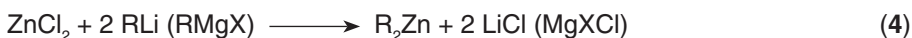


6.2. Металлоорганические соединения Zn, Cd, Hg (группа 12)

Элементы 12-й группы имеют полностью заполненную d-оболочку с низкой энергией, которая не обладает ни донорными, ни акцепторными свойствами. По этой причине химия органических соединений переходных металлов Zn, Cd и Hg рассматривается в этой книге вместе с химией металлов второй группы.

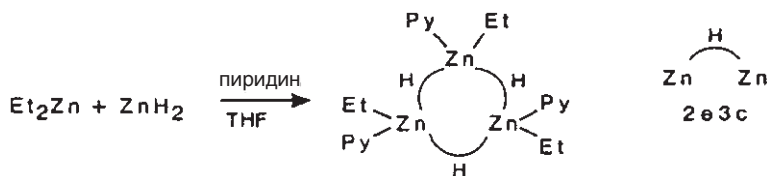
6.2.1. Органические соединения цинка

Синтез

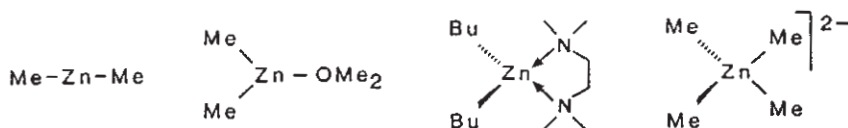


Строение и свойства

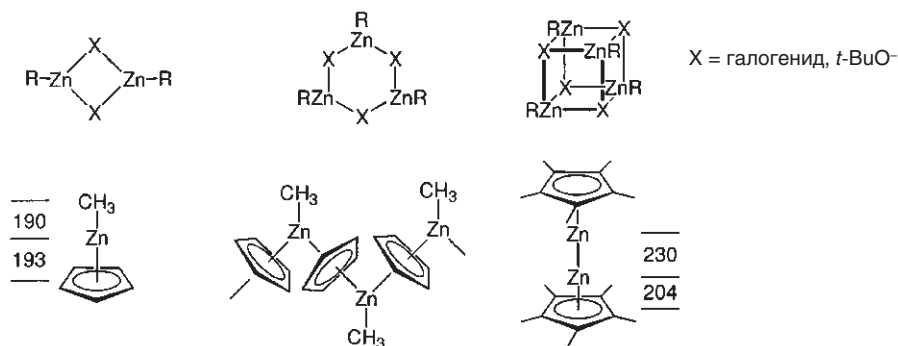
В отличие от R_2Be и R_2Mg бинарные органические производные цинка R_2Zn (R — алкил или арил) имеют мономерное линейное строение. Соединения R_2Zn имеют низкие температуры плавления и кипения (например, Et_2Zn : т. пл. -28° , т. кип. 118° , пирофорен). Ассоциация молекул через $2e3c$ -мостиковые связи $\text{Zn}-\text{R}-\text{Zn}$, по-видимому, невыгодна, а гидридные $2e3c$ -мостики $\text{Zn}-\text{H}-\text{Zn}$ образуются легко:



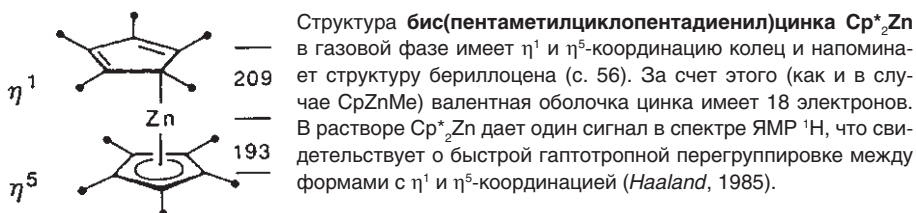
σ -Донорные лиганды также легко координируют бинарные цинкорганические соединения:



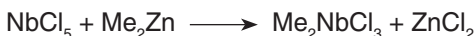
Неподеленные электронные пары заместителей X, выступающих в качестве σ -лигандов, вызывают ассоциацию молекул RZnX :



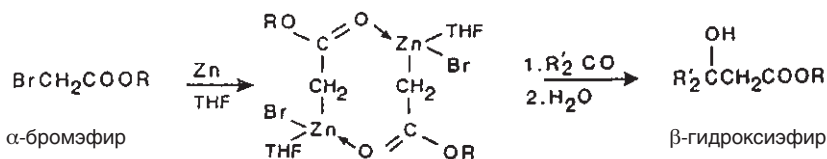
Циклопентадиенил(метил)цинк мономерен в газовой фазе, но образует цепи с мостиковыми Cp-лигандами в кристалле. Сходная полимерная структура была обнаружена для **цинкоцена** Cr_2Zn , в котором атомы цинка несимметрично координированы с лигандами ($\eta < 5$) (Boersma, 1985). Одно из новейших открытий в этой области — синтез декаметилдицинкоцена $\text{Cr}^*\text{Zn}-\text{ZnCp}^*$ (Carmona, 2004) — молекулы с изолированной связью $\text{Zn}^{\text{I}}-\text{Zn}^{\text{I}}$.



Органические соединения цинка напоминают соединения магния и лития по своим **химическим свойствам**, однако менее активны в реакциях присоединения. Причиной этого служит высокая степень ковалентности связи $\text{Zn}-\text{C}$ и низкая льюисовская основность атома цинка. В синтезе элементоорганических соединений R_2Zn используют вместо RLi и RMgX , если требуется провести реакцию в мягких условиях и/или в отсутствие оснований:

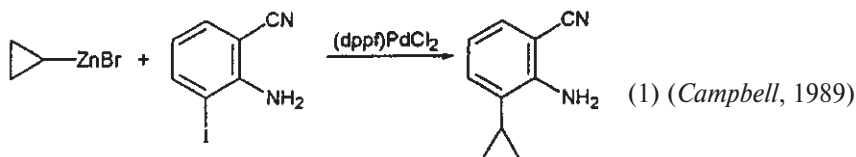


Хорошо известная **реакция Реформатского** проходит через образование цинкорганического интермедиата:

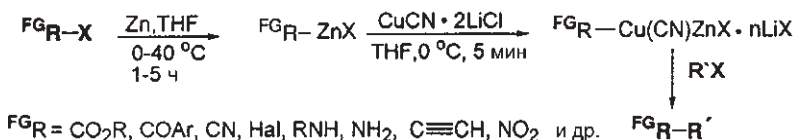


Димерная структура реагента Реформатского сохраняется в растворе (van de Kerk, 1984). Наиболее успешно эта реакция протекает с использованием активированного цинка Рике (ср. с. 58).

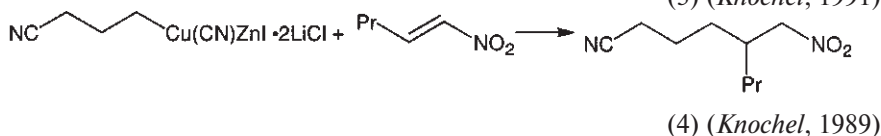
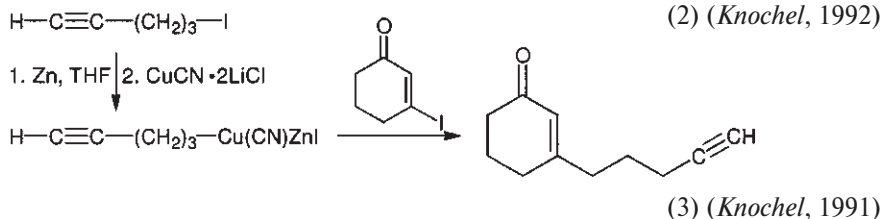
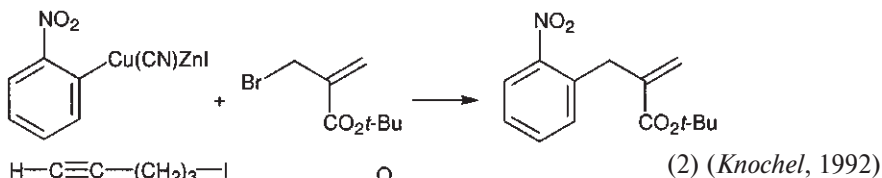
Высокая реакционная способность енолятов цинка по отношению к карбонильным соединениям является скорее исключением, так как в целом цинкорганические производные устойчивы по отношению к функциональным группам. Это свойство используется в органическом синтезе: реагенты типа $^{FG}RZnX$ или $(^{FG}R)_2Zn$ можно получить с широким кругом заместителей в группе R. Однако для их последующей реакции с электрофилами E^+ требуется активация — замена цинка на Cu, Pd, Ti, Ni или другие металлы. В частности, широко применяются реакции C—C-сочетания с использованием цинкорганических соединений и палладиевых катализаторов (Negishi, 1982) и смешанные органические производные цинка и меди (Knochel, 1993, 1997). Механизм действия катализатора $(dppf)PdCl_2$ ($dppf$ = 1,2'-бис(дифенилфосфино)ферроцен) представлен в разд. 18.2 (Kumada, 1984).



Далее приведена общая схема синтеза по Кнохелю, основанного на свойствах медьорганических соединений (с. 237):

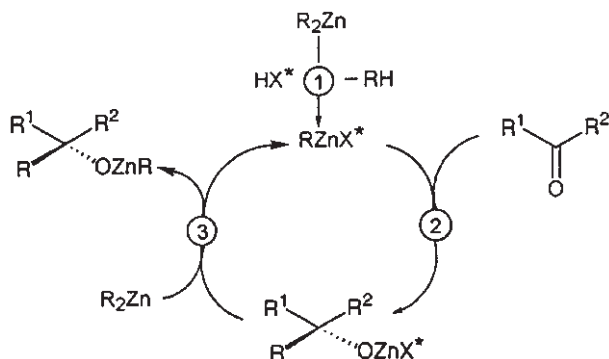


Соль $CuCN \cdot 2LiCl$ обычно берется в каталитических количествах (растворимость $CuCN$ в THF повышается при добавлении $LiCl$). Хотя структура гетерокупратов $^{FG}R-Cu(CN)ZnX$ (с. 228) остается неизвестной, эти реагенты используются в многочисленных процессах. Реакции замещения (1–3) и присоединения (4) демонстрируют устойчивость реагентов к функциональным группам.

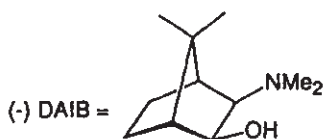
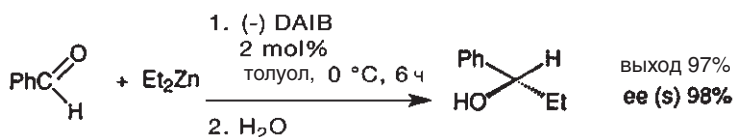


Сохранение этих функциональных групп в реакциях С—С-сочетания литийорганических соединений или реагентов Гриньяра потребовало бы применения защитных групп или скрытых синтонов.

Реакционную способность цинкорганических соединений можно увеличить за счет образования комплексов. При наличии хиральной группы X^* комплексы типа $RZnX^*$ могут реагировать энантиоселективно. На основе этой идеи Нойори предложил механизм каталитического энантиоселективного алкилирования прохиральных карбонильных соединений:

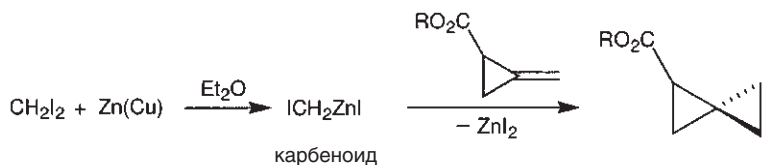


Успех синтеза зависит от скорости второй стадии ②, которая должна быть значительно выше скорости присоединения к кетону исходного R_2Zn , и от возможности обмена группы X^* на R (стадия ③). Хорошими лигандами HX^* для этой реакции являются хиральные аминспирты, такие как (–)-3-эксодиметиламиноизоборнеол, (–)-DAIB, которые позволяют достичь количественных выходов при высоких значениях *ee* (Noyori, 1986, 1991):

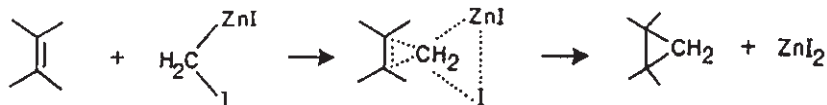


Также успешной является комбинация $R_2Zn/(i\text{-}PrO)_4Ti$ + альдегид, в которой катализ ведет хиральный титанат (Seebach, 1991). Энантиоселективные реакции вернули цинкорганические соединения из забвения, в котором они пребывали практически со времен открытия реагентов Гриньяра. Более детально энантиоселективный катализ обсуждается в разд. 18.7.

Цинкорганические карбеноиды играют важную роль в органическом синтезе, например в реакции циклопропанирования по Симмонсу—Смиту (1973):



Свободные карбены не образуются в качестве интермедиатов этого процесса. Вместо этого, атакующей частицей является карбеноид, что снижает разнообразие побочных реакций. Присоединение является, по-видимому, согласованным процессом:

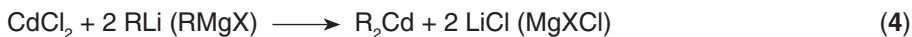


Цинкорганические карбеноиды также применяются в реакциях расширения ареновых циклов, давая производные циклогексатриена (Hashimoto, 1973):

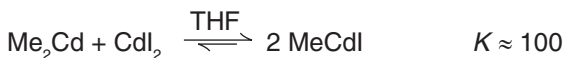


6.2.2. Органические соединения кадмия

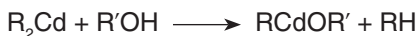
Наилучшим методом синтеза кадмийорганических соединений является метатезис:



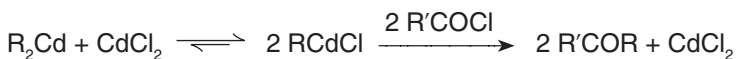
Галогениды RCdX находятся в равновесии с бинарными производными:



Алкоксидные производные можно получить частичным гидролизом:



С точки зрения строения и реакционной способности кадмийорганические соединения напоминают соответствующие цинковые аналоги. Вместе с тем льюисовская кислотность R_2Cd ниже, чем у R_2Zn (ат-комплексы $[\text{R}_4\text{Cd}]^{2-}$ неустойчивы). Более низкая активность кадмийорганических реагентов используется в селективном синтезе кетонов из хлорангидридов кислот:



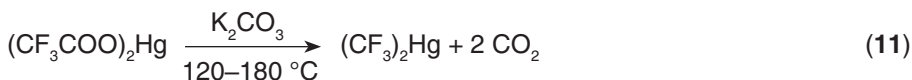
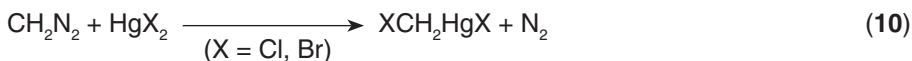
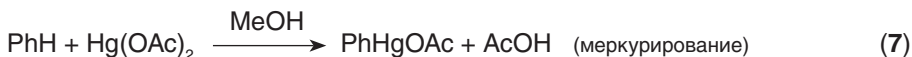
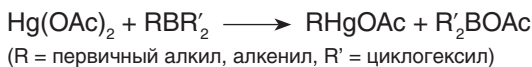
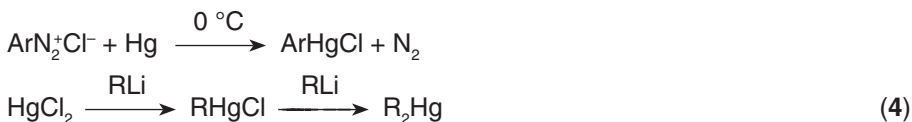
Эту реакцию можно провести в присутствии функциональных групп $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и COOR , которые не взаимодействуют с RCdX в отличие от реагентов Гриньяра.

В целом кадмийорганические соединения не играют такой важной роли в органическом синтезе, как производные цинка. Причиной этого являются малая активность, низкая термическая и фотохимическая стабильность, а также высокая **токсичность** R_2Cd и $RCdX$. Несмотря на это, органические производные кадмия и цинка используются в электронной индустрии для нанесения полупроводящих пленок $ZnSe$ и CdS из газовой фазы (газофазное химическое осаждение; технология MOCVD, с. 586).

6.2.3. Органические соединения ртути

Исторически, интенсивные исследования в области фармакологически активных соединений превратили ртутьорганическую химию в очень широкую область (то же самое наблюдалось для химии органических производных мышьяка). Кроме того, инертность связи $Hg-C$ по отношению к воздуху и влаге упростили исследования в начальный период элементоорганической химии. Традиционно, ртутьорганические алкоксиды $PhHgOR$ применялись в качестве фунгицидных, бактерицидных и антисептических средств, однако в настоящее время они находятся под запретом. Лишь некоторые органические производные ртути до сих пор используются в органическом синтезе.

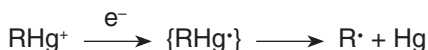
Синтез



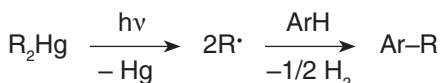
Строение и свойства

В соответствии с близкой электроотрицательностью ртути и углерода связь $Hg-C$ близка к ковалентной. В известных элементоорганических соединениях атом ртути находится в степени окисления Hg^{II} . Образование структур типа

$R-Hg^I-Hg^I-R$ часто предполагалось исследователями, но никогда не было достоверно установлено, известно лишь подобное соединение с силильным заместителем $R = Si(SiMe_2SiMe_3)_3$ (Apeloig, 1999). С точки зрения термодинамики, неустойчивость производных Hg^I отражается в сильном различии между энергиями диссоциации первой и второй метильной группы в Me_2Hg : $D(MeHg-Me) = 214$ кДж/моль, $D(Hg-Me) = 29$ кДж/моль. Поэтому попытки получить органические соединения Hg^I восстановлением катионов RHg^+ приводят к разрыву связи $R-Hg$:



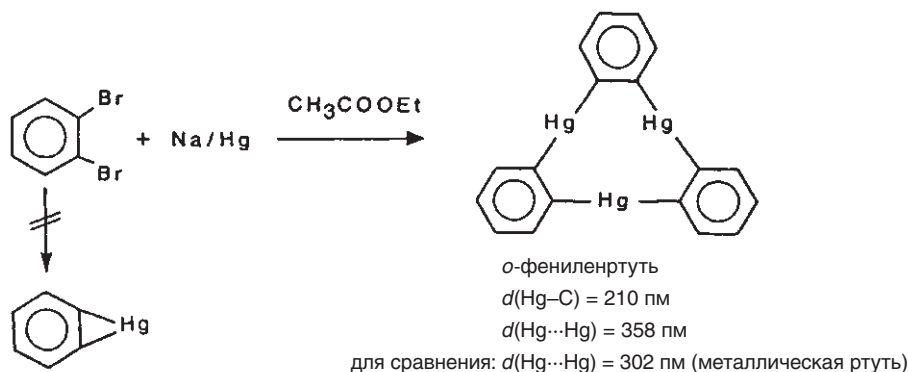
Соединения R_2Hg также легко претерпевают гомолитическое расщепление при термической или фотохимической активации. Эта реакция является удобным источником радикалов и используется для проведения гомолитического ароматического замещения:



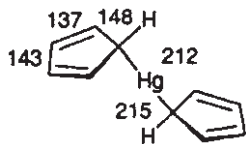
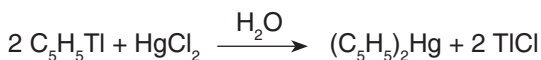
Применение органических соединений ртути в качестве трансметаллирующих реагентов (с. 28) обусловлено низкой прочностью связи $Hg-C$. Вместе с тем ртутьорганические соединения практически инертны по отношению к воздуху и влаге. Такую устойчивость можно объяснить очень слабым акцепторным характером R_2Hg и $RHgX$. Образование аддуктов с увеличением координационного числа наблюдается только для соединений R_2Hg с сильно-акцепторными группами R (например, $(CF_3)_2Hg(R_2PCH_2CH_2PR_2)$). Реакции донорных лигандов с ртутьорганическими галогенидами часто сопровождаются перераспределением групп с сохранением координационного числа 2 для элементоорганического компонента:



Молекулы R_2Hg и $RHgX$ имеют линейное строение (sp - или d_zs -гибридизация атома Hg). Вторичные межмолекулярные взаимодействия приводят лишь к незначительным искажениям этой структуры. Попытки получить соединения с изогнутым фрагментом $C-Hg-C$ приводят лишь к продуктам олигомеризации (Brown, 1978):

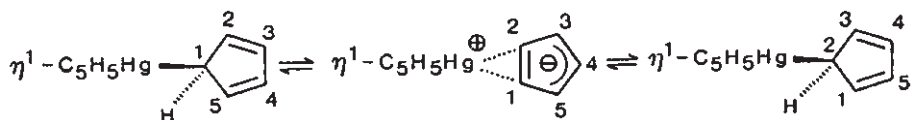


Ди(циклопентадиенил)ртуть (C_5H_5)₂Hg можно синтезировать в водной среде:

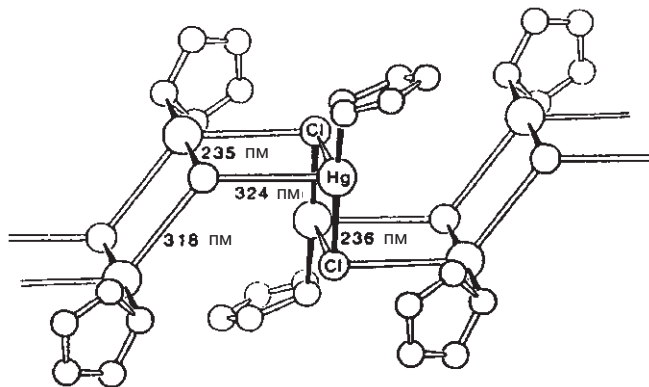


В кристаллической структуре (C_5H_5)₂Hg (Boersma, 1988) в соответствии с sp-гибридизацией Hg наблюдается линейный фрагмент C—Hg—C с η^1, η^1 -координацией и ковалентным типом связи. Связи C—C в кольце имеют разную длину.

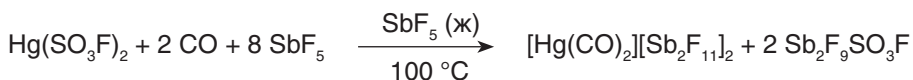
Хотя (C_5H_5)₂Hg образует аддукт Дильса—Альдера с малеиновым ангидридом и имеет полосы колебаний σ -связей Hg—C в ИК-спектре, в спектре ЯМР ^1H проявляется только один сигнал протонов. Это наблюдение указывает на **флуктуации структуры** ($\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Hg и протекание последовательности **гаптотропных перегруппировок**, которые приводят к эквивалентности всех протонов в спектре ЯМР ^1H (Wilkinson, 1956):



Пентаметилциклопентадиен замещает лишь один хлорид в HgCl_2 с образованием Cr^*HgCl — соединения, обладающего необычной лестничной структурой с кристаллическим состоянием.



Другой типичный для металлоорганической химии лиганд, CO, удалось координировать с атомом ртути лишь недавно (Willner, 1996):



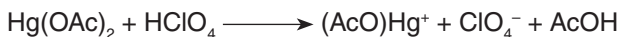
Линейный катион $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ является представителем «неклассических» (т. е. преимущественно σ -связанных) карбонилы металлов (см. с. 245 и далее, 333, 337).

Для синтеза **наиболее важными реакциями** с участием ртутьорганических соединений являются меркурирование, сольвомеркурирование/сольводемеркурирование и перенос карбена.

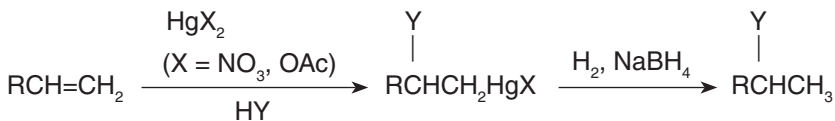
- **Меркурирование** — это реакция металлирования (обмена водорода на металл) солями ртути, например $\text{Hg}(\text{OAc})_2$. Данная реакция применима к аренам, а также к алифатическим соединениям, обладающим достаточной CH -кислотностью (алкины, нитросоединения, 1,3-дикетоны и др.)



Меркурирование проткает по механизму электрофильного замещения (S_{E}) и в соответствии с этим катализируется сильными кислотами, которые генерируют атакующую частицу $(\text{AcO})\text{Hg}^+$:

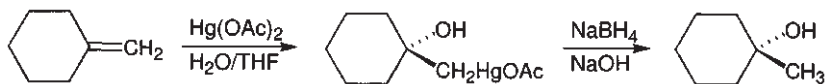


- Последовательность **сольвомеркурирования/демеркурирования** включает в себя присоединение частиц XHg^+ и Y^- к алкену с последующим разрывом связи $\text{Hg}-\text{C}$:



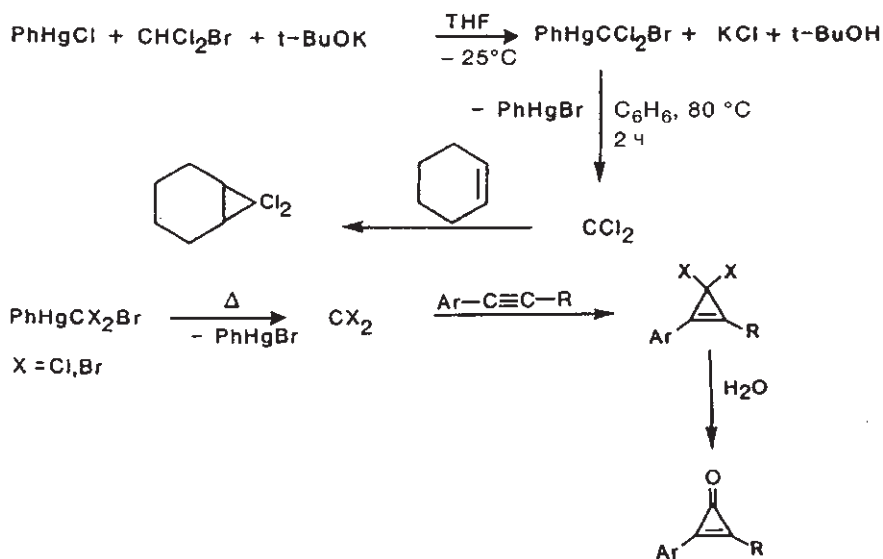
(HY — реагент или растворитель, $\text{Y} = \text{OH}, \text{OR}, \text{OAc}, \text{NR}_2$ и др.)

Например:



Этот метод весьма популярен, поскольку применим в мягких условиях, в присутствии многих функциональных групп и редко сопровождается перегруппировками. Первая стадия присоединения (в приведенном примере — **гидроксимеркурирования**) происходит по правилу Марковникова и таким образом составляет комплементарную пару с реакцией гидроборирования (с. 84 и далее), которая протекает против правила Марковникова. В полученных меркурированных продуктах группу HgX можно затем заменить на водород, галоген и другие заместители.

- **Перенос карбена с фенил(α -галогенметил)ртути (реагент Сейфорта)**
Соединения типа PhHgCX_3 легко отщепляют дигалогенкарбен CX_2 , который можно использовать в разнообразных последующих реакциях. Элиминирование из смешанного производного $\text{PhHgCX}_2\text{X}'$ происходит таким образом, что в PhHgX' сохраняется более тяжелый атом галогена. *Например:*



Такие реакции **циклопропанирования** протекают в мягких условиях и, что наиболее существенно, в отсутствие оснований. Однако промежуточные комплексы $\text{PhHgCX}_2\text{X}'$ необходимо выделять и использовать в чистом виде. Функциональные группы COOH , OH и NR_2 создают определенные препятствия, поскольку взаимодействуют с $\text{PhHgCX}_2\text{X}'$. В отличие от реакции Симмонса—Смита (с. 71) предполагается, что при циклопропанировании по Сейферту происходит промежуточное образование карбенов.

Дополнение 4. Ртутьорганические соединения в живых средах

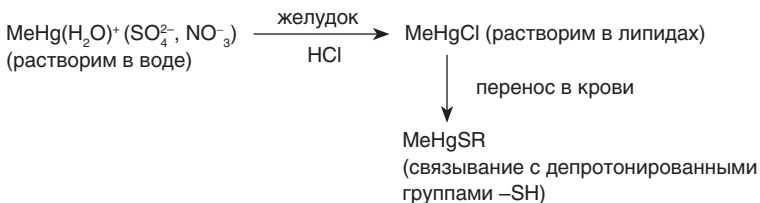
В результате катастрофы в Минамато (Япония, 1953—1960) и случайного массового отравления зерновыми в Ираке (1971—1972) репутация ртутиорганических соединений была существенно подмочена. В первом случае ртуть из производственных отходов накапливалась в морских организмах и осадочных породах. Во втором — употреблялась пшеница, обработанная дезинфицирующим средством для зерновых, а именно *n*-толилсульфоанилидэтилртутью. При работе с ртутиорганическими реагентами необходима **предельная осторожность**: в 1997 г. контакт нескольких капель диметилртути с кожей исследователя привел к его смерти спустя 10 месяцев. При этом диметилртуть Me_2Hg обладает способностью проникать через латексные перчатки в течение нескольких секунд.

Один из важных результатов экологической химии — обнаружение метилирования органическими соединениями олова и свинца ионов Hg^{2+} в морской воде, которые в результате становятся особенно токсичными (O'Connor, 1986). Угроза для окружающей среды, которую представляет ртуть, тесно связана с ее органическими соединениями:

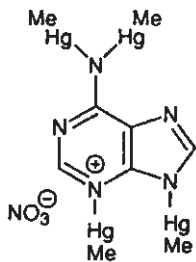
- Биологическое метилирование превращает неорганические соединения Hg^{2+} в **чрезвычайно токсичный** ион CH_3Hg^+ (Jernelöv, 1969). Ежедневное потребление человеком 0,3 мг CH_3HgX достаточно для появления симптомов отравления. Образование RHgX в природе за счет окислительного присоединения к Hg^0 пока не обнаружено.
- Некоторые производные класса CH_3HgX растворимы в воде, за счет чего они быстро распространяются в экосистемах и аккумулируются в некоторых живых организмах (в частности,

X	MeHgX
NaI ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , SR ⁻ (мягкие основания)	Ковалентная связь MeHg–X, растворимы в органических средах
NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ (жесткие основания)	Ионная связь MeHg ⁺ X ⁻ , растворимы в воде с образованием катиона MeHg(H ₂ O) ⁺

Проникновение MeHg⁺ в живые организмы предположительно протекает по следующей схеме:



Установлено, что кроме блокирования тиольных групп ферментов ион MeHg⁺ образует связи с пуриновыми основаниями ДНК (аденином, тиминном и урацилом).



Рентгеноструктурный анализ **производного аденина** [C₅N₅H₂(HgCH₃)₄]NO₃ показал, что катион CH₃Hg⁺ может замещать протоны пуриновых оснований и координироваться по аминогруппе (*Beauchamp*, 1986). Такое связывание отчасти объясняет хромосомные нарушения, вызываемые метилртутью.

Соединения типа MeHgSR **термодинамически стабильны**, но **кинетически лабильны**, что позволяет им высвобождать ион CH₃Hg⁺ при изменении свойств среды. Эта особенность является основой для химиотерапии — CH₃Hg⁺ связывается в хелатный комплекс и выводится из организма. В качестве таких хелатных агентов тестировались пеницилламин (2-амино-3-метил-3-тиомасляная кислота) и синтетические ионообменные смолы, содержащие тиольные группы.

7 Элементоорганические соединения подгруппы бора (группа 13)

Среди органических соединений элементов 13-й группы наиболее исследованы производные бора и алюминия. Борорганическая химия тесно связана с химией боранов, которая также будет рассмотрена в этой главе. Бораны — уникальные соединения как с теоретической (кластеры бора, многоцентровые связи), так и практической точек зрения (гидроборирование, карбоборирование). В середине XX в. бораны и карбораны рассматривались в качестве перспективного ракетного топлива, поскольку теплота их сгорания на 40% превосходит теплоту сгорания углеводородов. Однако на практике полное сгорание этих соединений до B_2O_3 и H_2O так и не было достигнуто. Вместо B_2O_3 в реакции образуются низшие оксиды типа $(BO)_x$, что делает углеводородное горючее более предпочтительным. Некоторые борорганические соединения также используются для экстракции радионуклидов из отходов ядерного топлива, а также в радиотерапии в качестве веществ, поглощающих нейтроны. Органические соединения алюминия применяются в многочисленных технологических процессах и в лабораторной практике как удобные источники карбанионов.

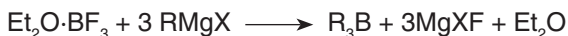
7.1. Органические соединения бора

7.1.1. Органические бораны

Синтез

Органические производные BH_3 можно получить разнообразными методами. Малопривлекательным является только прямой синтез из-за дороговизны и малой реакционной способности элементного бора.

Бинарные органические бораны

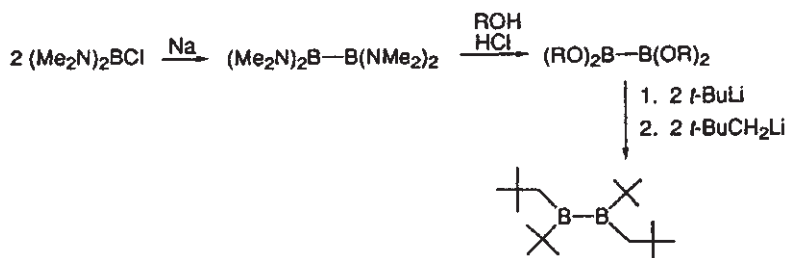


R – алкил, арил

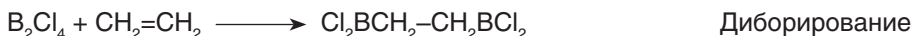
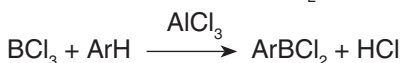
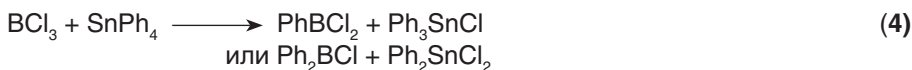
В присутствии избытка $RMgX$ эта реакция приводит к тетраалкилборатам $[BR_4]^-$.



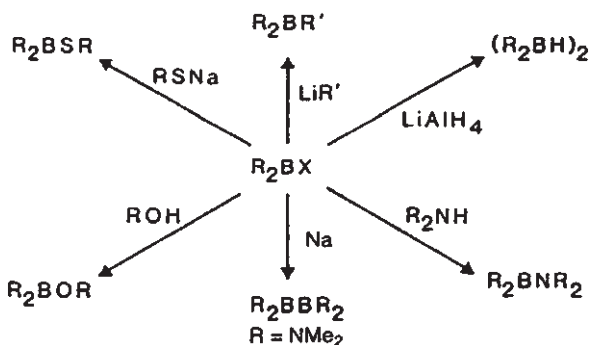
В отличие от литий- и магнийорганических соединений алюмоорганические реагенты неспособны кватернизовать атом бора. Схема реакций, приведенная ниже, иллюстрирует синтез тетраалкилдиборанов, в которых атом бора находится в степени окисления B^{II} . Объемистые заместители препятствуют перегруппировке и диспропорционированию таких молекул (Berndt, 1980).



Борорганические галогениды



Органические гидриды бора $(\text{R}_2\text{BH})_2$ и $(\text{RBH}_2)_2$ можно синтезировать из соответствующих галогенидов $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}$ реакцией с LiH или LiAlH_4 . Галогениды бора являются предшественниками и многих других производных:



Тетраорганобораты $[\text{BR}_4]^-$ также получают из тетрагалогенборатов:

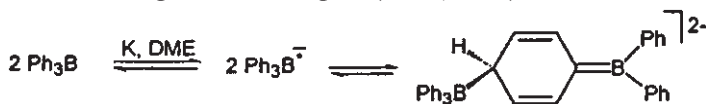


NaBPh_4 продается в Германии под маркой Kalignost® («распознающий калий»). В водном растворе ион BPh_4^- образует осадки с объемистыми катиона-

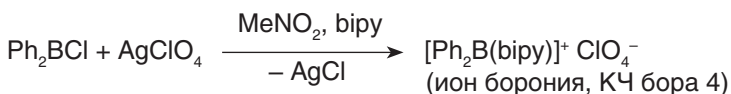
ми (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Cp_2Co^+), а в виде аммониевой соли пригоден для лабораторного получения BPh_3 :



Анион-радикал Ph_3B^- , изоэлектронный Ph_3C^+ , находится в равновесии со своим несимметричным димером (Eisch, 1993):



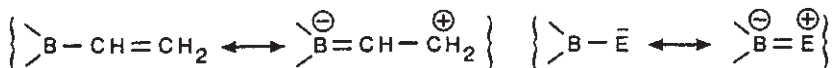
Катионы R_2B^+ (КЧ 2) существуют только в виде координационно-насыщенных аддуктов с основаниями Льюиса (так называемые **ионы борония**, Nöth, 1985):



Исключением из этого правила является электронно- и координационно-насыщенный катион бороения $Cr^*_2B^+$, который не требует стабилизации донорными лигандами (с. 97).

Свойства

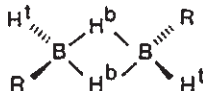
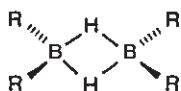
Из-за низкой полярности связи В–С бинарные бораны BR_3 устойчивы к гидролизу, однако легко окисляются. Летучие триалкилбораны в некоторых случаях пирофорны. В отличие от VH_3 соединения BR_3 устойчивы в мономерной форме, частично вследствие гиперконъюгации, которая уменьшает электронодефицитность атома бора. Связь с π -донорными группами, такими как фенильная и винильная, имеет частично характер двойной связи бор–углерод. Аналогичная ситуация наблюдается для заместителей с неподеленной электронной парой:



Изучение образования аддуктов $R_2BE \cdot NR_3$ показало, что прочность π -взаимодействия бор–гетероатом в R_2BE увеличивается в ряду $E = Cl < S < O < F < N$:

E	Cl, SMe	OMe, F, NR_2
Аддукты $R_2BE \cdot NR_3$	образуются	не образуются

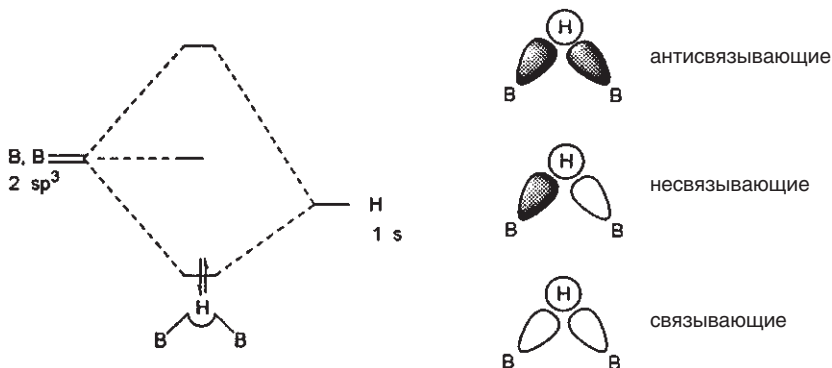
Смешанные органические гидриды бора R_2BH и RBH_2 всегда образуют димеры с **гидридными** (а не акильными) **мостиками**.



Структуру таких соединений можно установить с помощью ИК-спектроскопии благодаря сильному различию полос колебаний мостиковых (H^b) и терминальных (H^a) связей $B-H$:

	Частота колебаний, cm^{-1}	Интенсивность
$\nu(B-H^b-B)$ симметричная	1500–1600	сильная
$\nu(B-H^b-B)$ антисимметричная	1850	слабая
$\nu(B-H^a)$	2500–2600	

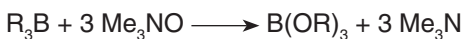
Меньшая частота колебаний мостиковых атомов водорода связана дробным (0,5) порядком $2e3s$ -связи $B-H$, который можно подтвердить рассмотрением диаграммы молекулярных орбиталей фрагмента $B-H-B$.



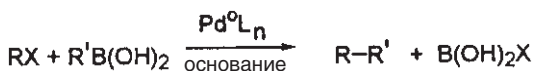
История революционного открытия структуры диборана и концепции $2e3s$ -связи была недавно описана Ласло (Laszlo, 2000).

Реакционная способность

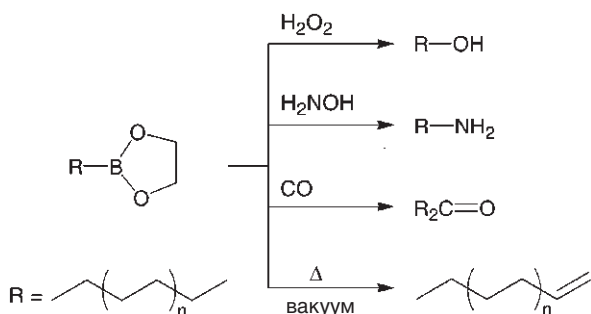
Контролируемое окисление превращает органические бораны R_3B в **алкоксибораны** — R_2BOR (бориновые эфиры), $RB(OR)_2$ (бороновые эфиры) и $B(OR)_3$ (эфиры борной кислоты), которые также можно получить спиртовым гидролизом соответствующих хлоридов R_nBX_{3-n} . Использование в качестве окислителя аминоксидов позволяет определить **количество $B-C$ -связей в молекуле** с помощью титрования образующегося амина:



Органические борные кислоты $RB(OH)_2$ и их эфиры являются универсальными интермедиатами в органическом синтезе. В частности, они вступают в реакцию Pd^0 -катализируемого сочетания с арил- и винилгалогенидами (реакция Сузуки, с. 597):

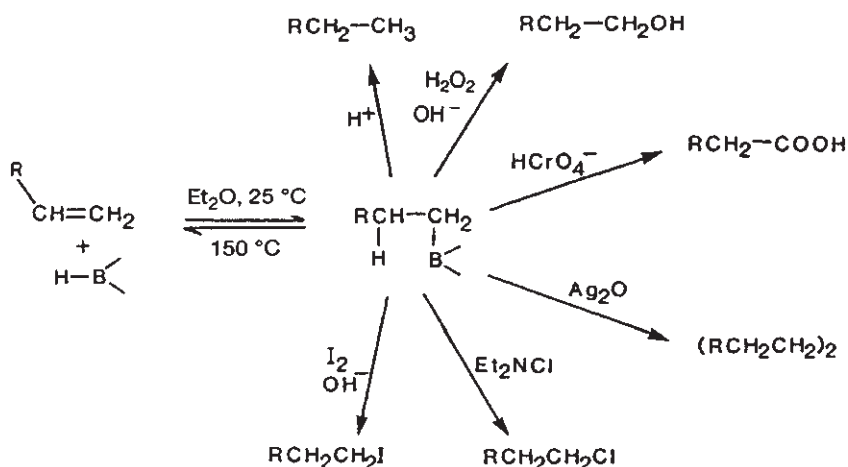


Кроме того, из эфиров борных кислот можно получить спирты, амины, кетоны и α -олефины:

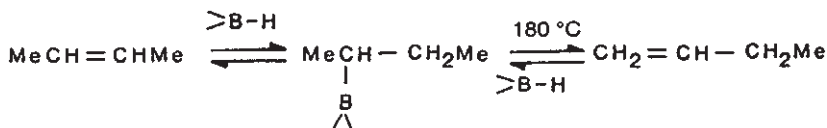


Эти реакции привлекают еще большее внимание благодаря недавно разработанному методу получения борных эфиров $\text{RB}(\text{OR}')_2$ из алканов RH при катализе переходными металлами (Hartwig, 2000, см. также с. 274).

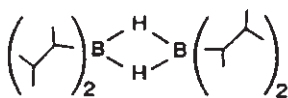
Гидроборирование — одна из наиболее универсальных реакций органического синтеза (Brown, 1956). Впрочем, в большинстве случаев интерес представляют не сами борорганические соединения, а продукты их превращений:



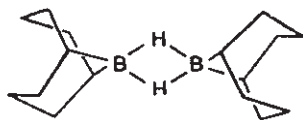
Гидроборирование протекает **стерео- (цис) и региоселективно** (атом бора присоединяется к наименее стерически затрудненному атому углерода — присоединение против правила Марковникова). Кроме того, реакция гидроборирования **обратима**, что часто используется для получения термодинамически невыгодных терминальных олефинов:



Особенно высокая селективность достигается при использовании органических боранов с объемистыми заместителями. Так, бис(1,2-диметилпропил)боран («ди(сиамил)боран») присоединяется к 1-пентену, но не реагирует с 2-пентеном (селективность >99%).

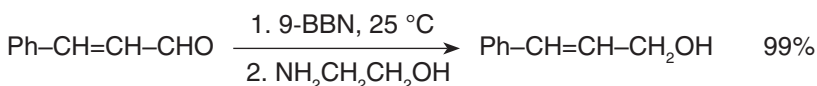


ди(сиамил)боран

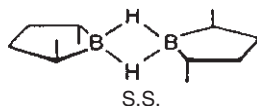
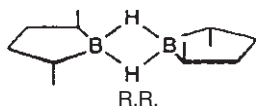


9-BBN

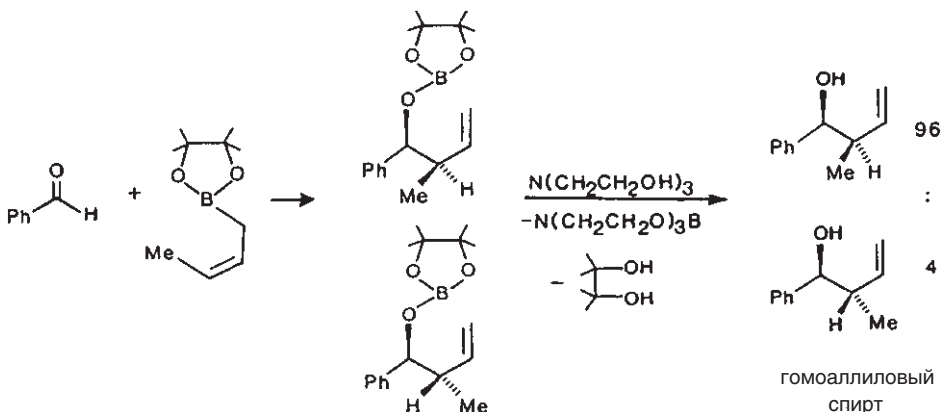
Бис(9-борабицикло[3.3.1]нонан) (9-BBN), который можно легко получить из диборана и 1,5-циклооктадиена, особенно удобен в лабораторной практике. Это твердое вещество, устойчивое вплоть до 200 °С; требования безопасности при работе с ним такие же, как для LiAlH_4 . 9-BBN является превосходным **региоселективным реагентом для восстановления** функциональных групп, например для превращения α, β -непредельных альдегидов и кетонов в соответствующие алиловые спирты:



Энантиоселективный синтез хиральных спиртов из прохиральных алкенов можно осуществить при использовании оптически активных боранов (Brown, 1961). Исключительно высокий энантиомерный избыток (*ee*) наблюдается для реакций гидроборирования *транс*-2,5-диметилбороланом (Masamune, 1985):



Обнаруженная реакция аллилбороновых эфиров с альдегидными группами (Gaudemar, 1966) ускорила развитие методов **карбоборирования** в органическом синтезе. Примером может служить **диастереоселективное С—С-сочетание** (степень селективности очень высокая) (Hoffmann, 1982):

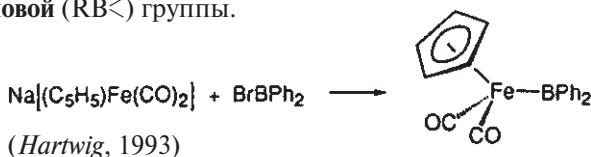


Интересно отметить, что в реакцию вступает атом углерода, находящийся в достаточно удаленном от атома бора γ -положении.

7.1.2. Борорганические комплексы с переходными металлами

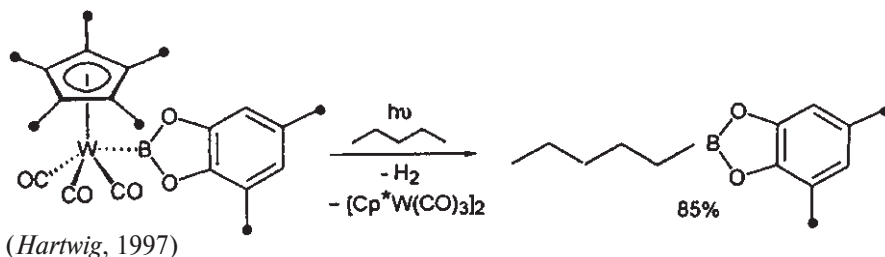
Металлоорганические производные, содержащие один атом бора, сильно отличаются от неорганических боридов металлов и металлборанов (с. 98). Удивительно, но этот самый простой класс соединений (со связью $2e2s\ M-B$) был детально исследован лишь в конце XX в.

Атом бора может быть связан с металлом в виде **борильной** (R_2B-) или **бориленовой** ($RB<$) группы.

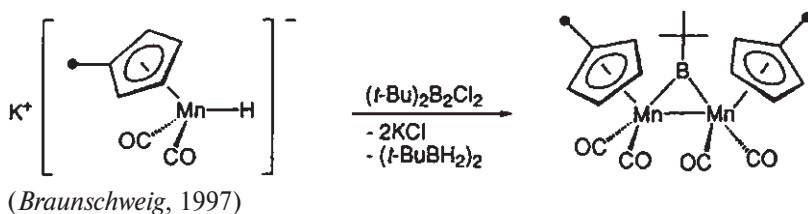


Исследование спектральных и химических свойств таких соединений показало, что кратность связи $Fe \rightarrow B$, возникающая за счет обратного π -донирования с атома железа, невысока.

Областью применения **борильных** комплексов переходных металлов является селективное превращение алканов в эфиры алкилборных кислот, которые являются универсальными синтетическими предшественниками многих органических соединений (с. 597):



В отличие от борильных производных количество известных **бориленовых** комплексов заметно ограничено, причем они представлены в основном структурами мостикового типа $L_nM-BR-ML_n$:

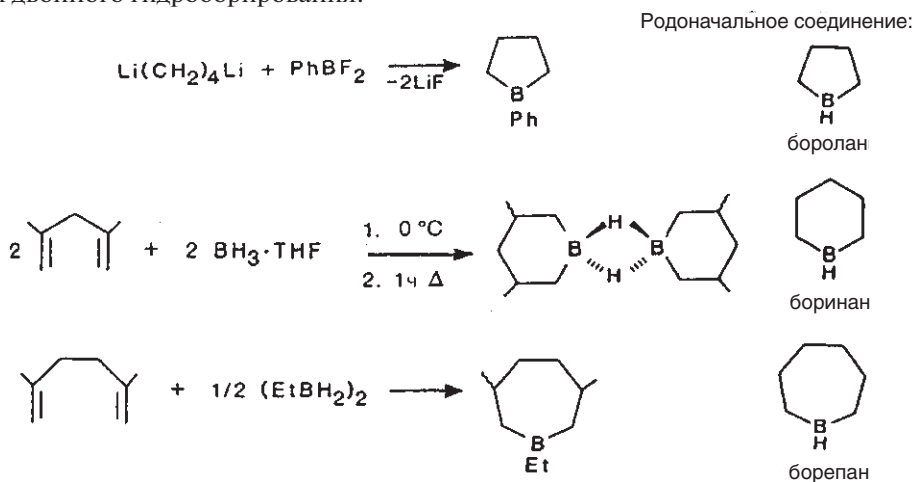


Комплекс $[CpFe(CO)_2]_2BMe_3$, в котором бориленовый мостик не стабилизирован связью металл-металл, был синтезирован лишь недавно (Aldridge, 2002). Чрезвычайно редкие терминальные бориленовые соединения типа $RB=ML_n$ известны на примере нейтрального комплекса $Tms_3Si-B=Cr(CO)_5$ (Braunschweig, 2001) и катиона $[Mes-B=Fe(CO)_2Cp]^+$ (Aldridge, 2003).

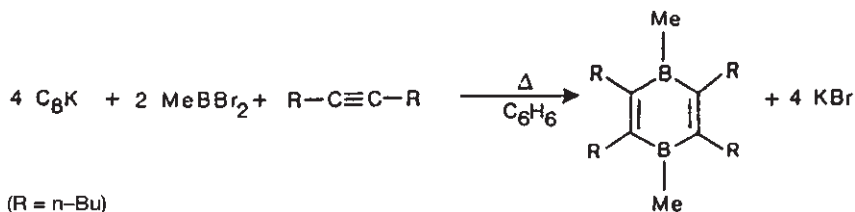
7.1.3. Борсодержащие гетероциклы

Атом бора образует множество насыщенных и ненасыщенных гетероциклов с фрагментами C—B—C, C—B—N, N—B—N, C—B—O, C—B—S и т. д. В этой главе дано описание только нескольких примеров, имеющих непосредственное отношение к элементоорганической химии.

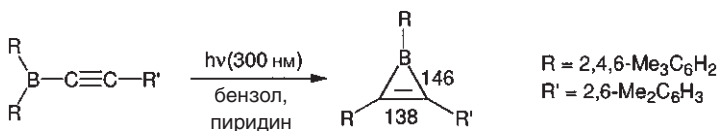
Борациклоалканы могут быть получены в результате реакции метатезиса или двойного гидроборирования:



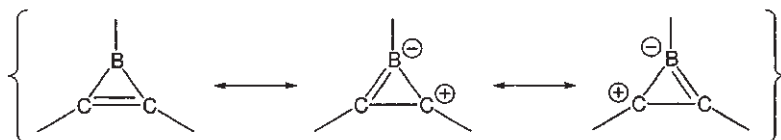
Борациклоалкены и **бораарены** представляют особый интерес в связи с возможностью π -делокализации через незаполненную орбиталь $B(sp^2)$. Особенно много усилий было приложено для синтеза **борирена** (борациклопропена C_2BH_3), который изоэлектронен наименьшей ароматической хюккелевской системе $C_3H_3^+$. Попытки получить борирены с помощью присоединения борных аналогов карбена (RB:) к алкинам приводили к 1,4-дибора-2,5-циклогексадиенильным производным (формальным димерам борирена, *van der Kerk*, 1983):



В итоге, с использованием объемистых заместителей удалось получить мономерные борирены альтернативным путем (Eisch, 1990):

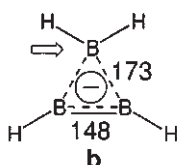
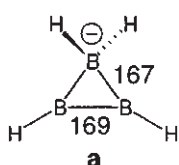


Спектроскопические и структурные данные указывают на π -сопряжение в цикле. Борирен, таким образом, является 2π -ароматической хюккелевской системой:



Изоэлектронную замену CR на BR^- можно продолжить: $C_3R_3^+$, C_2BR_3 , $CB_2R_3^-$ (Berndt, 1985).

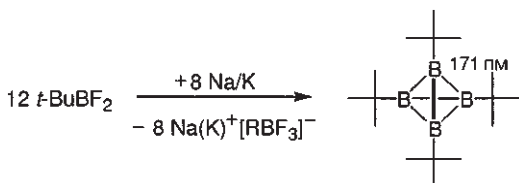
Интересный класс соединений — **тетрагидроциклотрибораты (1—)** — производные $\text{цикло-}B_3H_4^-$, содержащие планарный тетраординированный атом бора (\Rightarrow).



связи B-B (пм) согласно
квантовохимическим расчетам

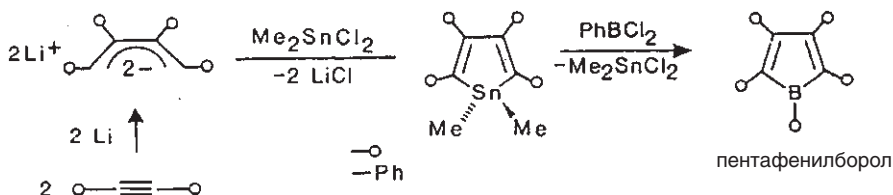
Согласно квантовохимическим расчетам, «неклассическая» форма **b** стабильнее «классической» **a** на 240 кДж/моль. Характер химической связи в **b** можно описать как сочетание $2e2s$ - σ -связи ($-$) с $2e3s$ - σ -связью (\triangle) и $2e3s$ - π -связью (\circ) («двойная ароматичность»), для чего необходима копланарность всех атомов. Структуры типа **b** были получены для некоторых борорганических производных (Berndt, 2002).

Дегалогенирование RBF_2 приводит не к плоским циклам, а к производному тетраборатетраэдра (Paetzold, 1991):



Число ребер тетраэдра (6) превосходит число имеющихся в системе валентных электронов (4), что указывает на образование $2e3s$ -связей в кластере R_4B_4 (см. также с. 92)

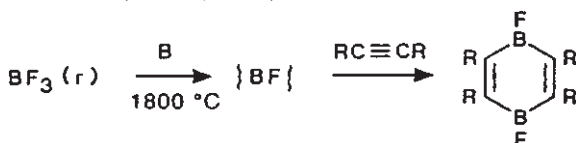
Пятичленный ненасыщенный цикл **борол** C_4H_4BH на сегодняшний день получен только в виде пентафенилпроизводного:



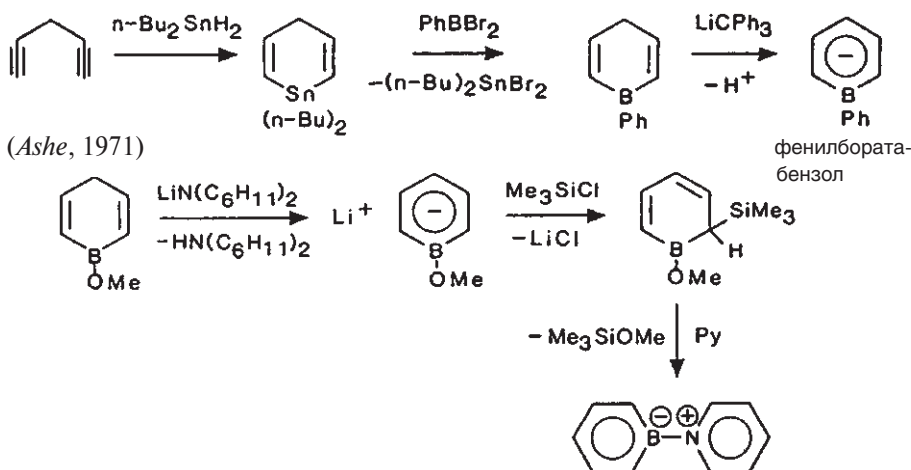
Пентафенилборол — темно-синее реакционноспособное соединение — одна из самых сильных кислот Льюиса. Эти свойства могут показаться удивительными, учитывая, что данные спектроскопии указывают на участие $B(sp^2)$ -орби-

тали в π -сопряжении. Однако на самом деле такое взаимодействие дестабилизирует систему, поскольку делает ее 4π -электронной антиароматической. Поэтому реакции, блокирующие сопряжение, протекают особенно легко (*Eisch*, 1986). Например, борол взаимодействует со слабым основанием Льюиса бензонитрилом и с таким инертным диенофилом, как дифенилацетилен.

Соконденсация паров BF с алкинами приводит к 1,4-дибора-2,5-циклогексадиенам (*Timms*, 1968):



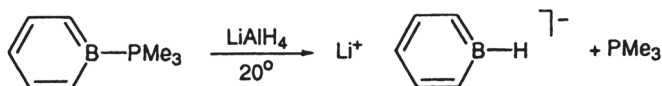
Борабензол (боринин) $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}$ известен на настоящий момент только в виде аддуктов с основаниями Льюиса $\text{C}_5\text{H}_5\text{B-L}$:



Префикс «бора» обозначает замещение группы CH на B, а «бората» — CH на «BH».

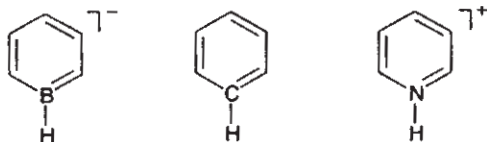
Пиридиновый аддукт боратабензола (*Maier*, 1985) изоэлектронен бифенилу.

Как следует из данных спектроскопии (в частности, ЯМР ^1H), **боратабензол** $\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}^-$ имеет циклическую сопряженную ароматическую π -систему, возмущенную из-за различной электроотрицательности атомов углерода и бора. Родоначальный анион 1H-боратабензол был синтезирован только в 1995 г. (*Fu*, 1995):

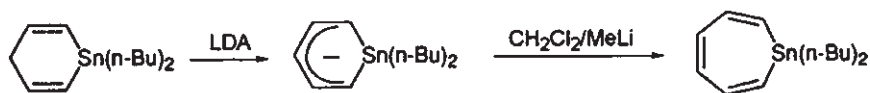


Кристаллы этого соединения содержат ионы $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ и $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BH})_2\text{Li}]^-$ (сэндвичевая структура последнего родственна структуре аниона литиоцена $[\text{Cp}_2\text{Li}]^-$). 1H-боратабензол известен также в виде лиганда в сэндвичевом комплексе железа (*Ashe*, 1971).

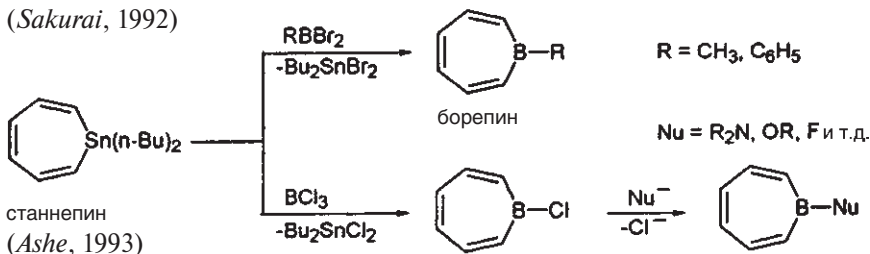
1H-боратабензол является антиподом иона пиридиния в изоэлектронном ряду:



Изоэлектронным аналогом катиона тропилия $C_7H_7^+$ является **борепин** C_6H_6BH . Универсальный метод получения борных гетероциклов этого типа начинается с производных олова:



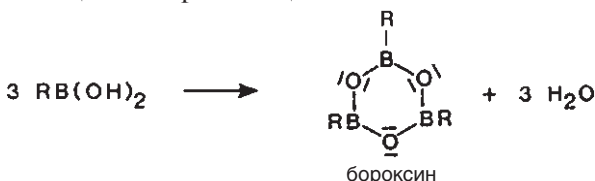
(Sakurai, 1992)



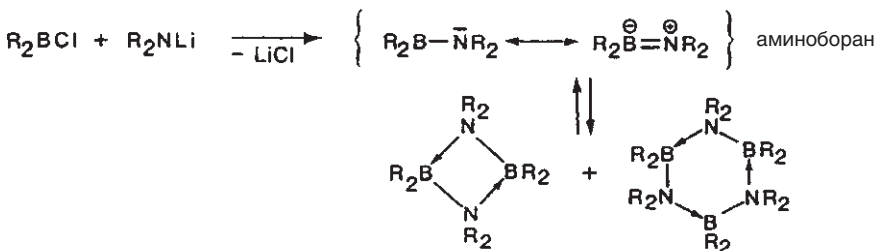
станиепин
(Ashe, 1993)

Структурные данные указывают на циклическое π -сопряжение в борепине. Однако квантовохимические расчеты показывают, что энергия его резонансной стабилизации примерно вдвое меньше, чем у тропилия (Schulman, 1989).

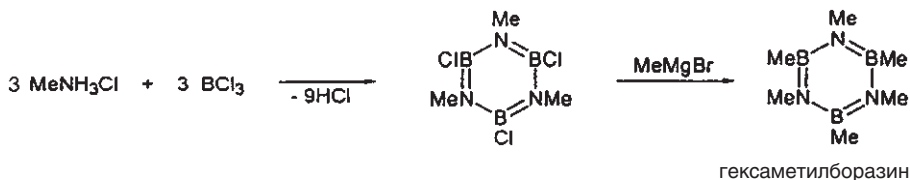
Среди борных гетероциклов, не содержащих атомов углерода, следует отметить **бороксины** (продукты конденсации борных кислот), циклоаминобораны и боразины. Для бороксинов в отличие от боразинов не характерна заметная делокализация электронов в цикле:



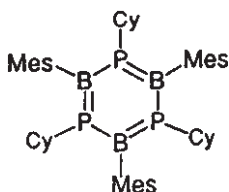
Аминобораны имеют плоское строение только в мономерной форме, которая находится в равновесии с циклическими димерами и тримерами (положение равновесия определяется размером заместителей R). Как в мономерной, так и в олигомерной форме электронная оболочка атома бора заполнена за счет неподеленной пары азота.



Изоэлектронность фрагментов $C=C$ и $B=N$ позволяет предположить, что они могут быть взаимозаменяемы. Такая замена в случае бензола приводит к **циклотрибразину** $B_3N_3H_6$, который часто называют просто «бразином», «бразолом» или «неорганическим бензолом» (Stock, 1926). Однако на деле сходство бразина с бензолом ограничивается в основном физическими свойствами.

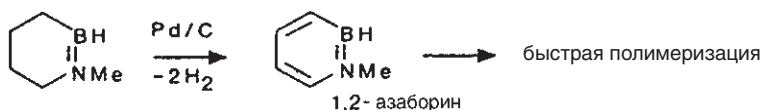


Детальное сравнение бразина и бензола было проведено Форнарини (Fornarini, 1999). Степень ароматичности «неорганического бензола» до сих пор является предметом дискуссий. Известен также фосфорный аналог бразина, **борфосфин**, который был получен в виде полизамещенного производного (Power, 1987).



Структура борфосфина (планарность, сокращенные и выровненные расстояния B–P) соответствует требованиям ароматичности. Кроме того, сопряжению способствует малое различие в электроотрицательности бора и фосфора (по сравнению с парой B/N).

Если фрагменты $B=N$ замещают лишь часть связей $C=C$, то аналогия с бензолом пропадает полностью:



Из-за большого различия в электроотрицательности бора и азота 1,2-азоборин ведет себя как сильно поляризованный бутadiен.

7.1.4. Полиэдрические соединения бора: бораны, карбораны, гетеробораны

«Boranes: Rule breakers become pattern makers», Wade (Уэйд) 1974.

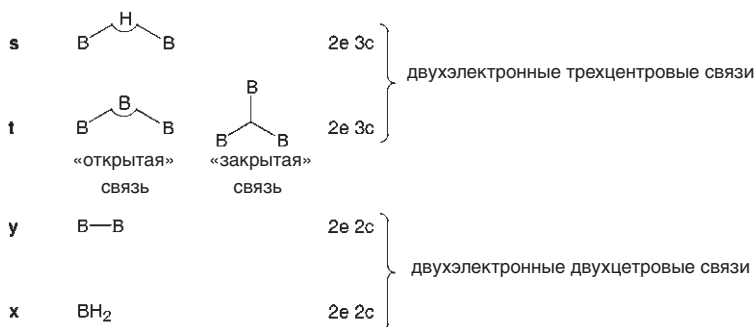
(«Бораны — нарушающие правила создают правила»).

Прежде чем перейти к изложению этого раздела, необходимо кратко представить химию бинарных боранов. Впервые эти соединения были изучены Штокком (A. Stock, 1876–1946), который показал, что химию боранов можно представить в виде гомологических рядов, как и химию углеводов:

Общая формула ряда	Пример
$B_n H_{n+6}$	$B_4 H_{10}$, $B_9 H_{15}$
$B_n H_{n+4}$	$B_2 H_6$, $B_5 H_9$
$B_n H_{n+2}$ (в виде $B_n H_n^{2-}$, $n = 6-12$)	$B_6 H_6^{2-}$, $B_{12} H_{12}^{2-}$

Долгое время строение и природа химической связи в боранах оставались загадкой, которая вызывала у исследователей все большее желание описать этот класс соединений. основополагающий вклад в этой области сделал Липскомб (*Lipscomb*, 1958 и сл.). Он разработал принципы топологии боранов и предложил объяснение их электронного строения в рамках **теории валентных связей (ВС)**. В боранах **число электронных пар всегда меньше числа межатомных взаимодействий, образующих каркас**, поэтому необходимо предположить участие определенного количества трехцентровых связей.

На с. 93 помещены рядом структуры некоторых боранов (слева) и их представление в виде формул с валентными связями (справа). В структурах число соединяющих линий **не** соответствует числу электронных пар, имеющихся для образования связи, однако для валентных формул это правило соблюдается. Условные обозначения таковы*:

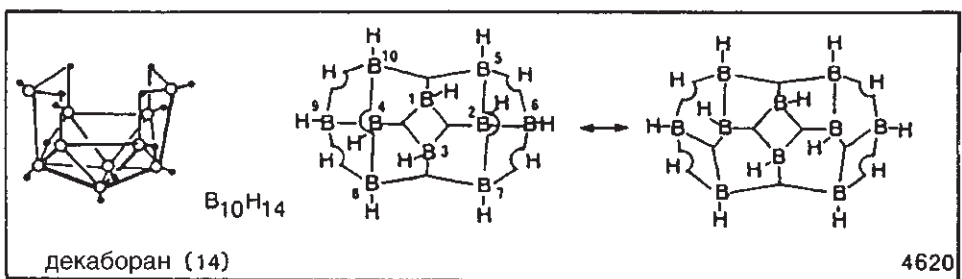
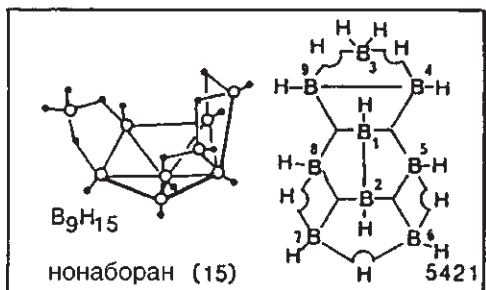
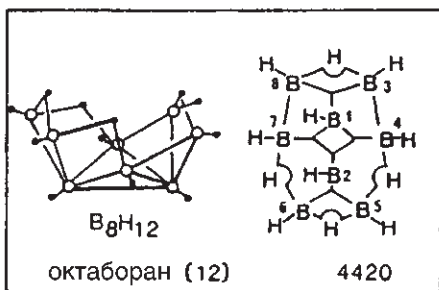
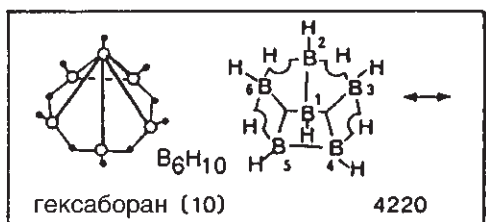
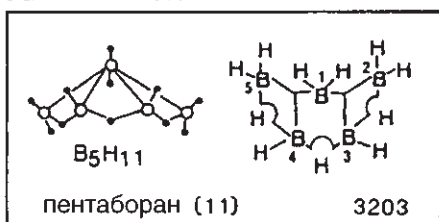
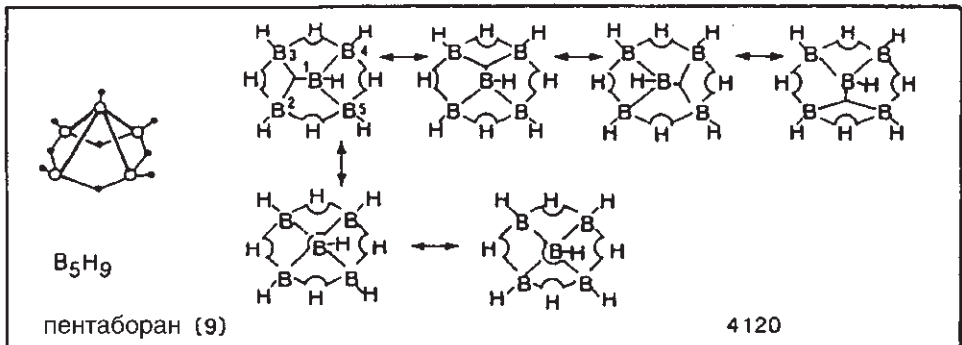
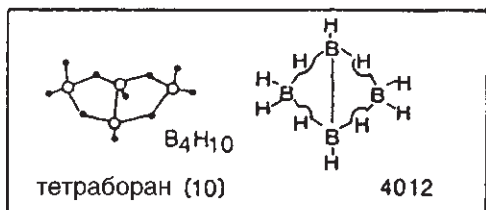
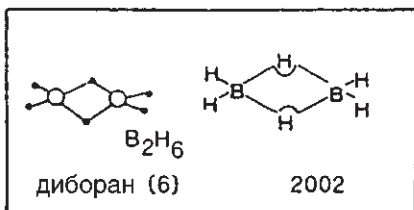


«Открытая» и «закрытая» трехцентровые связи отличаются друг от друга природой составляющих их атомных орбиталей.

По числам *s*, *t*, *y*, *x*, которые соответствуют числу различных типов связи, каждому конкретному борану можно приписать уникальный **styx-код**. Например, $\text{styx}(\text{B}_5\text{H}_9) = 4120$. Для борана определенного состава, как правило, существует единственный *styx*-код, определяемый суммарным числом валентных электронов. Такое однозначное соответствие позволило предсказать строение многих молекул (которое затем было подтверждено спектроскопическими и дифракционными методами). Однако часто в рамках валентных связей невозможно написать формулу борана, соответствующую наблюдаемой симметрии (например, B_5H_9 с симметрией C_{4v}). В этом случае используют несколько канонических форм образующих резонансный гибрид. Для того чтобы получить правильную структуру декаборана $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, необходимо учесть 24 формулы. Для высокосимметричных анионов $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ представление в виде валентных связей еще более неудобно из-за стремительно возрастающего количества канонических форм.

Современное описание полиэдрических боранов основано на **методах МО** (молекулярных орбиталей) и классической работе Хоффмана и Липскомба (*Hoffmann, Lipscomb*, 1962), которая, кстати, является одним из пер-

* Следует отметить, что в литературе и в этой книге $2e3c$ -мостиковые связи часто обозначаются линиями, как две обычные валентные связи, например $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ и $\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}$.



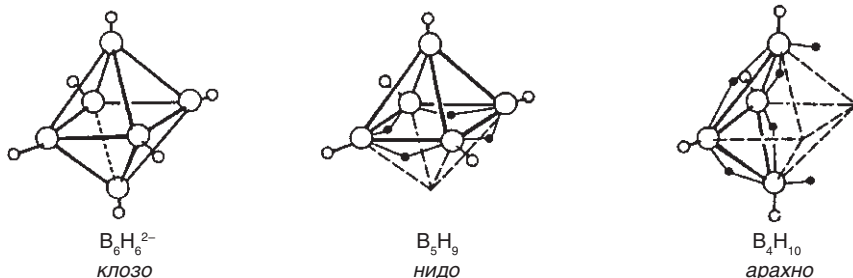
вых примеров использования расширенного метода Хюккеля. При заданном n — числе атомов в каркасе (любого типа — В, С, гетероатом) число валентных электронов определяет структуру. Эта взаимосвязь суммирована в виде **правил Уэйда**, которые оказались особенно удобны для описания гетероборанов.

- Каждая группа НВ: предоставляет для связи 2 скелетных электрона.
- Каждый дополнительный атом водорода дает один скелетный электрон.
- При подсчете электронов учитывается заряд структуры.

Боран	Число пар скелетных электронов	Тип	Структура	Пример
$B_n H_{n+2}^*$	$n+1$	<i>клозо</i>	n -вершинный полиэдр	$B_{12} H_{12}^{2-}$
$B_n H_{n+4}$	$n+2$	<i>нидо</i>	$(n+1)$ -вершинный полиэдр с усеченной вершиной	$B_5 H_9$
$B_n H_{n+6}$	$n+3$	<i>арахно</i>	$(n+2)$ -вершинный полиэдр с двумя усеченными вершинами	$B_4 H_{10}$

* Для бинарных боранов такие *клозо*-структуры существуют только в виде дианионов $[B_n H_n]^{2-}$.

Так, структуры боранов $B_5 H_9$ и $B_4 H_{10}$ можно получить удалением соответственно одной или двух вершин из октаэдра $B_6 H_6^{2-}$:



Увеличение содержания водорода в боранах приводит к все более «открытым» структурам, поскольку число необходимых 2e3c-связей В—В—В уменьшается.

Более подробно правила Уэйда обсуждаются в гл. 16.

Идеализированные структуры *клозо*-, *нидо*- и *арахно*-боранов

В таблице ниже показан только скелет $(BH)_n$; группы BH_2 и мостики В—Н—В располагаются на открытых гранях усеченных полиэдров. В гетероборанах одна или несколько групп ВН заменены на другие атомы или фрагменты.

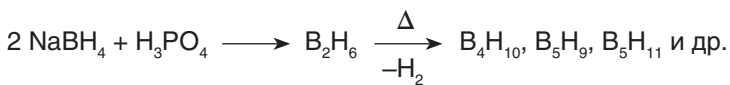
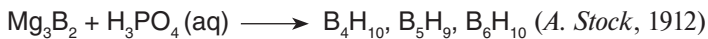
По горизонтали:	изменение структуры происходит за счет увеличения числа атомов водорода (увеличения числа скелетных электронов)
По диагонали:	соответствие между родоначальными <i>клозо</i> -полиэдрами и открытыми структурами.

Структурный тип		клозо	нидо	арахно
Число скелетных электронных пар		$n + 1$	$n + 2$	$n + 3$
Число треугольных граней	Число вершин			
6	5			
8	6			
10	7			
12	8			
14	9			
16	10			
18	11			
20	12			

(По данным работы *Rudolph*, 1972)

Методы получения

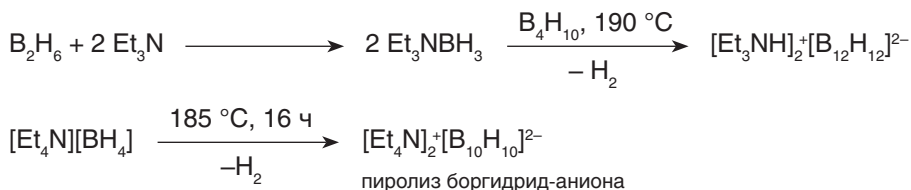
Нидо- и арахно-бораны



пиролиз диборана

Для синтеза экзотических боранов были разработаны специальные методы, основанные на точном контроле температуры и давления реакций.

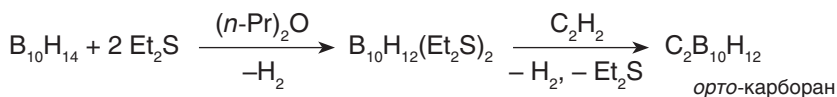
Клозо-борановые анионы



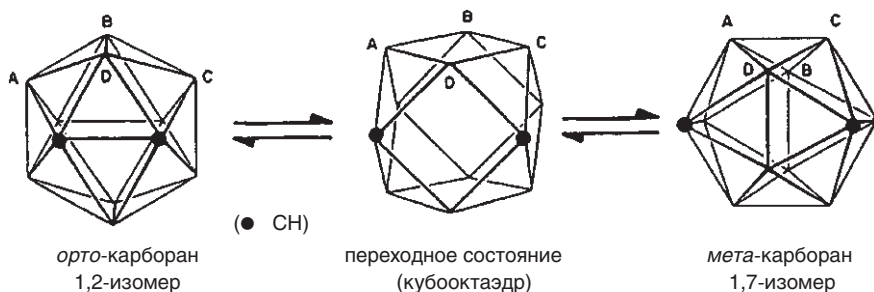
Высокую устойчивость икосаэдрического скелета *клозо*-борана $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ можно проиллюстрировать его реакцией с 30% H_2O_2 , которая не разрушает каркас и дает только продукт гидроксирования $\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}^{2-}$ (Hawthorne, 1999). Это при том, что *нидо*-бораны планировалось использовать в качестве ракетного топлива. Продолжая аналогию с «неорганическим бензолом» ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) и «неорганической резиной» $(\text{PNR}_2)_n$, анион $\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}^{2-}$ можно назвать «неорганическим сахаридом» (из-за обилия OH-групп).

Гетеробораны и карбораны

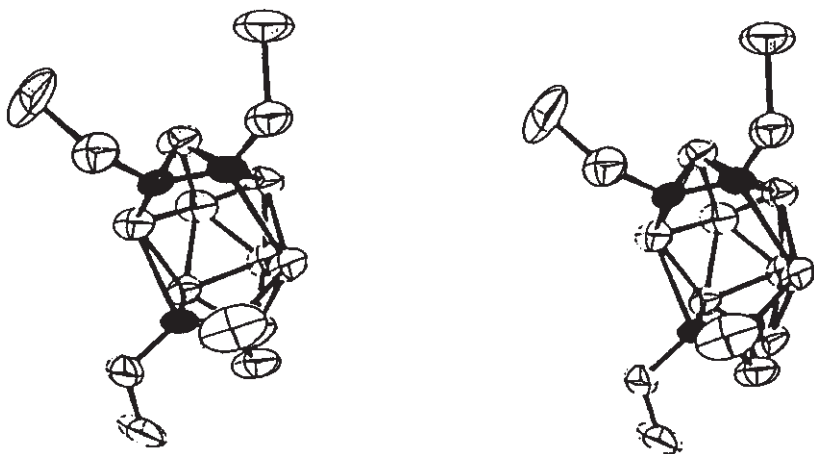
Гетеробораны содержат в своем скелете (помимо атомов бора) другие элементы, например Sn, Al, переходные металлы и др. **Карбораны**, впервые полученные американскими и российскими учеными, являются производными боранов, в которых группа BH^- заменена на *изоэлектронную* CH . Таким образом, нейтральный карборан $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ имеет такую же *клозо*-структуру, как дианион $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. Одним из наиболее изученных карборанов является дикарба-*клозо*-додекаборан $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, имеющий строение икосаэдра, как и *изоэлектронный* анион $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.



В *орто*-карборане атомы углерода находятся в соседних положениях. При нагревании происходит изомеризация каркаса с образованием *мета*- ($T \approx 450^\circ\text{C}$) и *пара*-карборана ($T \approx 600^\circ\text{C}$). Предположительно миграция атомов углерода происходит через кубооктаэдрическое переходное состояние:



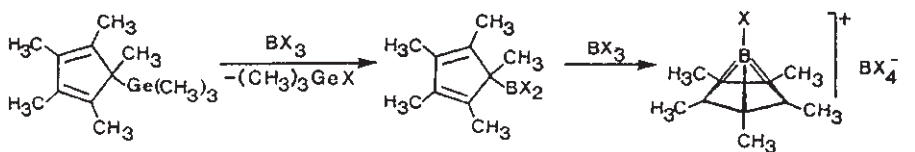
Карбораны с *нидо*- и *арахно*-структурой также известны. В качестве примера можно привести 1,2,3,4-тетраэтил-1,2,3,4-тетракарбадодекаборан $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$, который в соответствии с правилами Уэйда имеет *нидо*-каркас. Этот карборан изоэлектронен $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{4-}$ и имеет $n+2$ скелетные электронные пары.



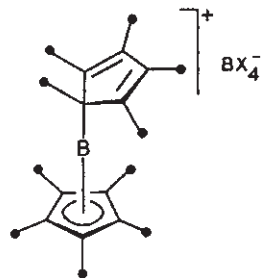
Стереоизображение структуры $\text{Et}_4\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_8$ (Grimes, 1984)

Руководство для просмотра стереоизображения: Поместите два пальца между глазами и плоскостью бумаги таким образом, чтобы левый глаз видел только левое изображение, а правый – правое. Затем расслабьте глаза и сфокусируйтесь на «бесконечности» (как будто смотрите сквозь бумагу). Вскоре после этого должно появиться трехмерное изображение молекулы, которое остается, даже если убрать пальцы. Важным условием является соответствие расстояния между глазами расстоянию между правым и левым изображениями на бумаге.

Полусэндвичевый комплекс атома бора с Cp^* -лигандом (с. 438) также можно рассматривать как *нидо*-карборан BC_5H_6^+ . Приведенное на схеме полизамещенное производное было получено Ютци (Jutzi, 1977):

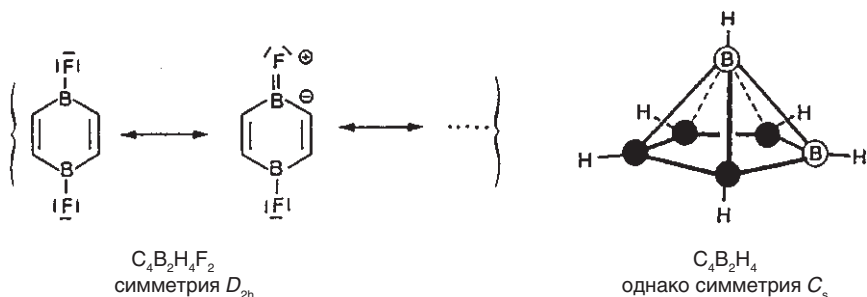


Здесь также уместно вспомнить (см. с. 82) ион бороценния Cp^*_2B^+ (Jutzi, 1978). В отличие от изоэлектронного декаметилбериллоцена кольца Cp^* в катионе бороценния не параллельны друг другу (Cowley, 2000). Структуру Cp^*_2B^+ можно описать как *нидо*-карборан (вверху) или полусэндвичевый комплекс (внизу).



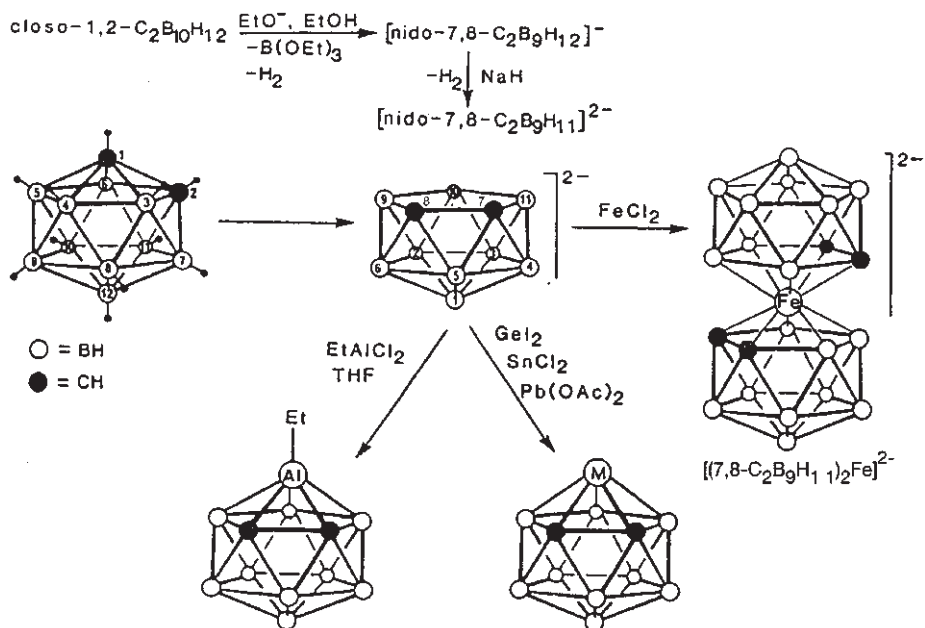
Нидо-структура циклопентадиенильных производных бора соответствует изоэлектронной аналогии BC_5H_6^+ и $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$ ($n+2$ пар скелетных электронов).

Интересно, что анион BC_5H_6^- ($n+3$ пар скелетных электронов) также подчиняется правилам Уэйда и имеет *арахно*-структуру боратабензола $\text{C}_5\text{H}_5\text{BH}^-$ (с. 89). Правила Уэйда нарушаются при введении в каркас галогена или аминогруппы, которые могут донировать неподеленную электронную пару. Так, гетероцикл $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{F}_2$ вместо ожидаемого *нидо*-каркаса имеет планарную *арахно*-структуру ($\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{F}_2$ изоэлектронен $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ и $\text{B}_6\text{H}_6^{4-}$; $n+2$ пар скелетных электронов):



Строение субгалогенидов бора $(\text{BX})_n$ ($n = 4-10$) также не соответствует правилам электронного счета. Например, B_4Cl_4 представляет собой тетраэдр, т. е. *клозо*-структуру, которая должна отвечать дианиону $\text{B}_4\text{H}_4^{2-}$. Существуют также некоторые другие ограничения правил Уэйда (Grimes, 1982; Grady, 2004).

Нидо- и *арахно*-карбораны являются основными строительными блоками в синтезе **гетероборанов**, содержащих атомы других элементов в каркасе.

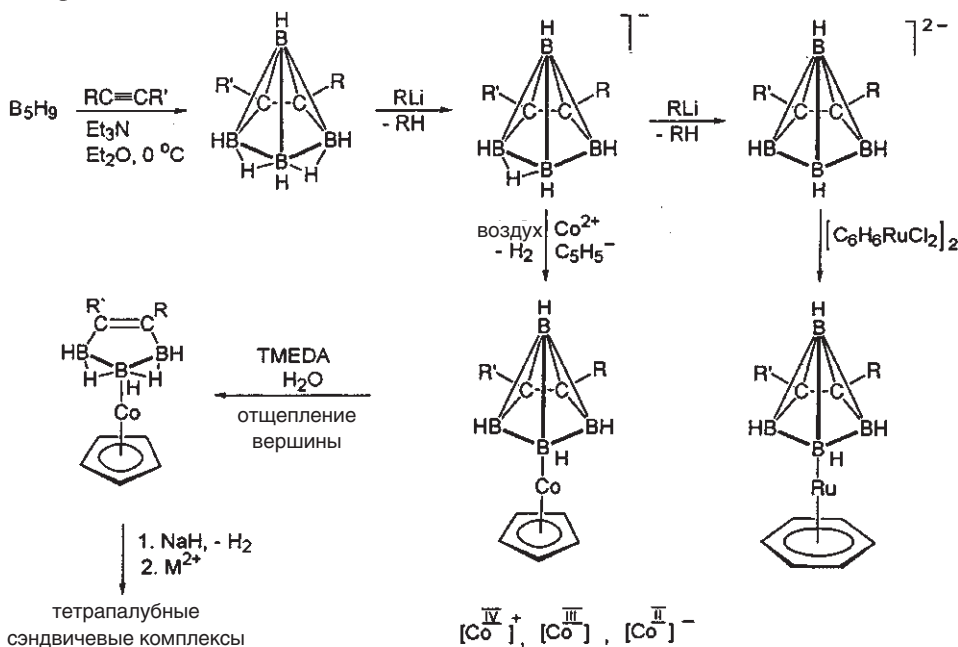


Анион $[(\text{nido-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Fe}]^{2-}$ является одним из многочисленных **металлакарборанов**, в которых *нидо*-карборан с открытой пентагональной гранью играет

роль циклопентадиенильного лиганда (Hawthorne, 1965). Сходство дикарболилных комплексов переходных металлов и металлоценов основано на изолобальной аналогии (с. 546) карболилного $C_2B_9H_{11}^{2-}$ (от испанского *olla* = горшок) и циклопентадиенильного $C_5H_5^-$ лигандов, каждый из которых выступает в роли донора 6 π -электронов.

Атомы непереходных элементов также могут координироваться с пятичленной открытой гранью карболлила. Это позволяет получить икосаэдрические производные Al, Ge, Sn и Pb, которые в целом нетипичны для этих элементов.

Другой *нидо*-дианион $R_2C_2B_4H_4^{2-}$ также является универсальным строительным блоком для различных *клозо*-гетероборанов, которые могут быть получены по представленной ниже схеме.



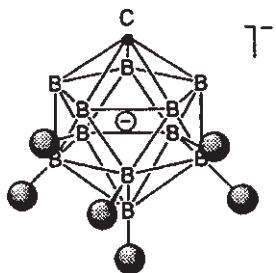
В приведенных рисунках линии, соединяющие атомы, не соответствуют парам электронов, а просто указывают на соседство атомов в структуре (с. 93).

Одной из характерных особенностей такого «малого» карборанового лиганда является его способность стабилизировать металлы в высоких и низких степенях окисления (например, для кобальта — $Co^{II, III, IV}$). При отщеплении апикальной вершины BH , образуется планарный цикл C_2B_3 , который может связывать два атома металла и образовывать полипалубные сэндвичевые структуры (см. также с. 527).

Таким образом металакарбораны объединяют в себе химию гетероциклических, металлокомплексных и кластерных соединений. При этом карборановый лиганд может выступать как в роли «зрителя», так и активного участника превращений (Grimes, 1999). Обе возможности были детально изучены, что привело к получению большого числа новых соединений, которые весьма непросто описать и свести воедино (Grimes, 1992).

Карбораны представляют в основном академический интерес, но также имеют и некоторое **практическое применение**. Ниже даны два примера.

- **Слабокоординирующие анионы** привлекают особое внимание, поскольку они позволяют выделить неустойчивые катионы (например, $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$, с. 246) или кислоты Льюиса (R_3Si^+ , с. 157). Кроме того, в комбинации с H^+ они образуют самые сильные кислоты Бренстеда. Традиционно для этой цели использовались анионы $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ и $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Однако недавно были разработаны новые слабокоординирующие анионы на основе производных *клозо*-карборана $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$, которые можно использовать в качестве противоионов для сильных электрофилов и окислителей (Reed, 1998).



Рекорд в этой области на данный момент принадлежит гексахлоркарборановому аниону $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$. Его льюисовская основность настолько мала, что позволяет получить кристаллическую соль протонированного бензола $[\text{C}_6\text{H}_7]^+[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$, устойчивую до 400 °С. Анион $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$, таким образом, является более слабым основанием, чем нейтральный бензол (Dagani, 1998)

Катион протонированного бензола C_6H_7^+ был зафиксирован с помощью спектроскопии ЯМР ^1H еще в 1978 г. (Olah, 1978) в смеси C_6H_6 и суперкислоты $\text{SbF}_5/\text{FSO}_3\text{H}$ при -78°C , однако выделить его долго не удавалось. Суперкислота $\text{H}^+[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ может протонировать даже фуллерен C_{60} . Согласно спектрам ЯМР ^1H , протон в катионе HC_{60}^+ является «кругосветным путешественником», т. е. быстро перемещается по всей поверхности сферы (Reed, 2000).

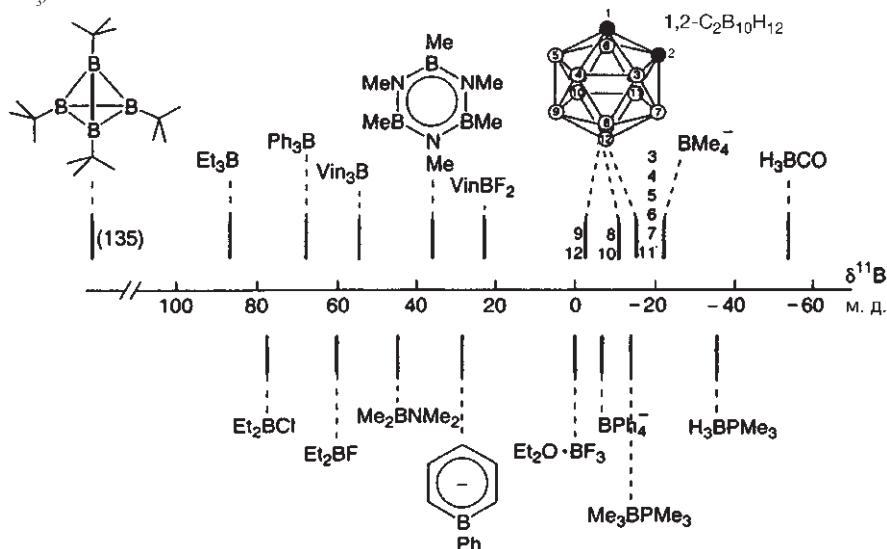
- **Боронейтронозахватная терапия рака (BNCT — boron neutron cancer therapy)** основана на распаде изотопа ^{10}B под действием нейтронов. Продуктами этого распада являются ионы ^4He и ^7Li с высокой энергией, которые имеют длину пробега, сравнимую с диаметром клетки. Таким образом, облучение опухолевых клеток, обогащенных изотопом ^{10}B , позволяет уничтожать злокачественную ткань (Locher, 1936). Задачей химиков является синтез борсодержащих веществ, способных селективно проникать в пораженные клетки. Икосаэдрические бораны особенно привлекательны для этой цели, поскольку имеют большое содержание бора (Hawthorne, 1993). Соль $\text{Na}_2[\text{клозо-}\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]$ уже применяется для терапии рака в Японии. Еще более перспективными являются препараты на основе аминокислот, такие как L-карборанилаланин. Эти вещества способны накапливать ^{10}B в раковых клетках за счет ускоренного белкового синтеза.

Анализ содержания бора в злокачественных опухолях имеет большое значение в клинической практике. Наиболее удачным методом для решения этой задачи представляется пока еще слабо разработанная ^{10}B -томография. Следующий материал дает представление об использовании спектроскопии ЯМР ^{11}B для анализа органических соединений бора.

Дополнение 5. ЯМР ^{11}B -спектроскопия органических соединений бора

Из двух изотопов бора ^{10}B (20%, $I = 3$) и ^{11}B (80%, $I = 3/2$) последний имеет лучшие параметры для использования в ЯМР-спектроскопии (см. с. 39). Химический сдвиг $\delta(^{11}\text{B})$ может меняться в широких пределах (около 250 м.д.) в зависимости от заряда, координационного числа и заместителей у атома бора. Для тризамещенных органических боранов химический сдвиг $\delta(^{11}\text{B})$ коррелирует с сигналами $\delta(^{13}\text{C})$ изоэлектронных карбокатионов.

Химические сдвиги $\delta(^{11}\text{B})$ некоторых борорганических соединений (относительно стандарта $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$):

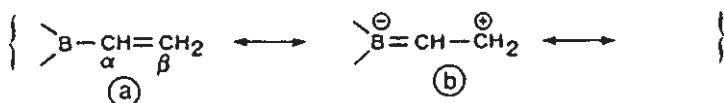


Эффект замещения влияет на значения $\delta(^{11}\text{B})$ по-разному, в зависимости от σ - и π -составляющих связи. Так, например, ядро ^{11}B более сильно экранировано в Et_2BF по сравнению с Et_2BCl (1975). Это не коррелирует с относительной электроотрицательностью галогенов и связано с более сильным вкладом π -донирования типа $\text{B}=\text{F}^+$ по сравнению с $\text{B}=\text{Cl}^+$ (из-за более короткого расстояния $\text{B}-\text{F}$ и лучшего соответствия размеров p -орбиталей). Еще более сильное π -взаимодействие наблюдается для заместителей типа NR_2 .

Способность α, β -ненасыщенных органических группировок вступать в π -сопряжение с трехкоординированным атомом бора можно оценить по сигналам $\delta(^{11}\text{B})$ и $\delta(^{13}\text{C})$ **винилборанов** (Odom, 1975). Для этого анализируют сдвиг C_β^- , а не C_α^- атома (напрямую связанного с атомом бора), поскольку экранирование последнего зависит как от мезомерного (π), так и индуктивного (σ) эффекта. Кроме того, из-за квадрупольного момента ^{11}B сигналы C_α в спектрах ЯМР часто уширяются настолько, что их детектирование становится невозможным (см. дополнение 9 о спектроскопии ЯМР ^{13}C , с. 415 и далее).

Данные спектров ЯМР ^{11}B и ^{13}C :

$\text{B}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$		$\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$		$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	
$\delta(^{11}\text{B})$	86.8	$\delta(^{11}\text{B})$	56.4		
$\delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2$	19.8	$\delta(^{13}\text{C}) \text{CH}$	141.7		
$\delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_3$	8.5	$\delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2$	138.0	$\delta(^{13}\text{C}) \text{CH}_2$	122.8

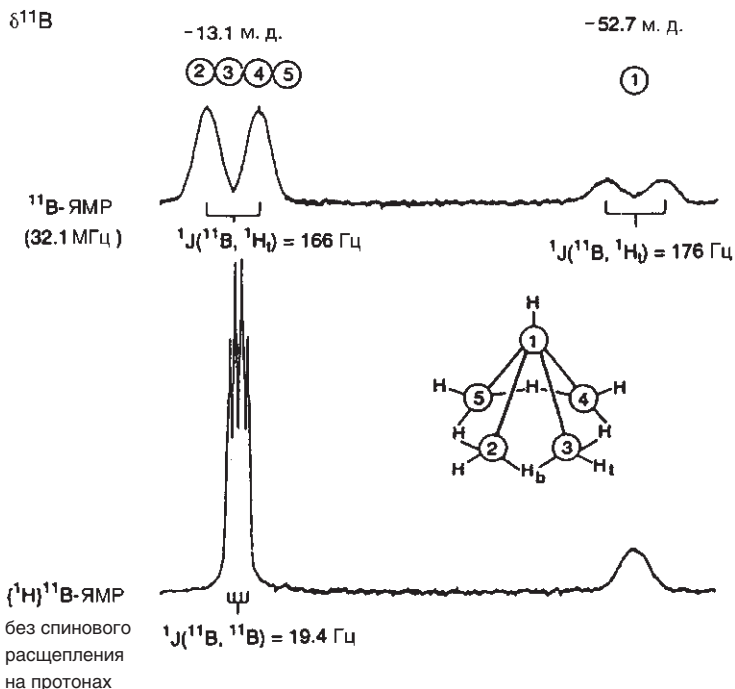


Вклад канонической структуры **b** проявляется в дополнительном экранировании ^{11}B в $\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (по сравнению с $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) и дезэкранировании $^{13}\text{C}(\text{CH}_2)$ в $\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ (по сравнению с $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), что указывает на π -акцепторный эффект бора в α -винилборанах.

Значительно более сильное экранирование наблюдается для сигналов ЯМР ^{11}B аддуктов боранов с основаниями Льюиса (что, кстати, приводит к зависимости $\delta(^{11}\text{B})$ от растворителя!) и тетраорганоборат-анионов. Примечателен в связи с этим сильнополюсный сдвиг сигнала ^{11}B в карбонилборане $\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$. Необходимо отметить, что в этом случае CO выступает только в роли σ -донорного лиганда, и не имеет π -акцепторной функции, проявляющейся в карбонилах переходных металлов (см. с. 324 и сл.). Кроме того, анизотропия магнитной восприимчивости тройной связи $\text{C}\equiv\text{O}$ вносит свой вклад в экранирование (сравните $\delta(^{11}\text{B})$ для $\text{H}_3\text{B}-\text{PMe}_3$ и $\text{H}_3\text{B}-\text{CO}$).

Сигналы карборанов в спектрах ЯМР ^{11}B лежат в широком диапазоне от +50 до -60 м. д. Как правило, сигналы атомов бора с большим координационным числом в каркасе лежат в более сильном поле. Эти сигналы выделяются также значительной шириной из-за многочисленного мультиплетного расщепления $\text{B}-\text{B}$ и $\text{B}-\text{H}$.

Константы спин-спинового взаимодействия $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ составляют 100–200 Гц для терминальных $\text{B}-\text{H}$ групп и 30–60 Гц для $2e3s$ -мостиков $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ (например, в B_5H_6 : 135 и 46 Гц соответственно). Характер расщепления в некоторых случаях помогает расшифровать структуру борана. Показательным, хотя и простым на первый взгляд, примером является ЯМР ^{11}B -спектр пентаборана:



Приведенные спектры отражают C_{4v} -симметрию молекулы B_5H_9 . Высокая симметрия также приводит к узким линиям сигналов (в несколько Гц), несмотря на квадрупольную релаксацию ядер ^{11}B . Расщепление $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H}_b)$ можно зафиксировать только с помощью специальных спектральных методик (Schaeffer, 1973).

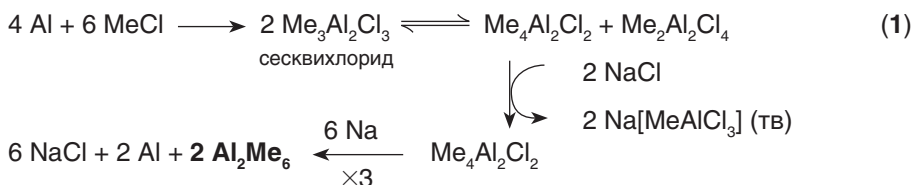
7.2. Органические соединения алюминия

Хотя высокая реакционная способность алюминийорганических соединений была известна уже столетие назад, интерес к ним появился только в 50-х годах XX в. после пионерских работ Циглера (*Ziegler*). Некоторая задержка в изучении этих соединений объясняется, в частности, широким использованием эфирных растворителей, в которых реакционная способность мономерных R_3Al уменьшается за счет образования аддуктов типа $R_3Al \cdot OEt_2$. По сравнению с органическими производными металлов первой и второй групп алюминийорганические соединения значительно легче вступают в реакции присоединения к алкенам и алкинам. Дополнительным преимуществом является высокая регио- и стереоселективность карбоалюминирования, а также гидроалюминирования с помощью R_2AlH . Поскольку алюминий является наиболее дешевым из активных металлов, его производные могут со временем заменить литий- и магниорганические алкилирующие и восстанавливающие реагенты. Некоторые новейшие технологические процессы используют алюминийорганические предшественники для создания полупроводников и специальных керамических материалов. Фундаментальные исследования последних двух десятилетий посвящены в основном соединениям алюминия в низких степенях окисления $Al^{III, I, 0}$.

7.2.1. Органические производные Al^{III}

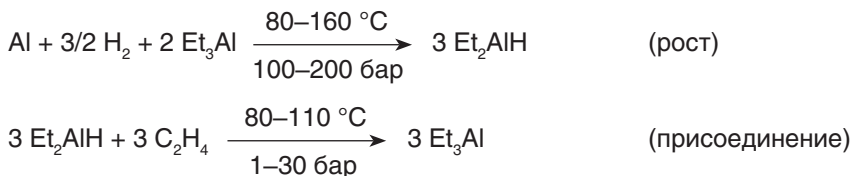
Синтез

Огромное практическое значение алкилалюминиевых производных привело к разработке нескольких **промышленных способов** их получения:



Алюминий активируют измельчением в присутствии Et_3Al для удаления поверхностных оксидов. Этот процесс запатентован компанией Chemische Werk Hüls и используется только для получения $[Me_3Al]_2$ и $[Et_3Al]_2$.

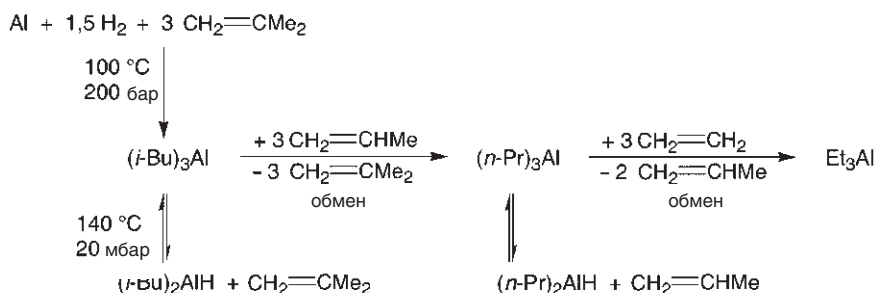
В **прямом процессе Циглера** объединены две реакции:



Суммарно: $Al + 3/2 H_2 + 3 C_2H_4 \longrightarrow Et_3Al$

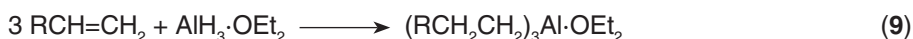
Реакционная способность алюминия увеличивается при добавлении в сплав 0,01–2% титана. Если алюминий и алкен используются в соотношении 1:2, продуктом является диалкилгидрид R_2AlH .

Поскольку реакция гидроалюминирования обратима, а сродство $Al-H$ к алкенам увеличивается в ряду $CH_2=CR_2 < CH_2=CHR < CH_2=CH_2$, некоторые производные могут быть синтезированы из триизобутилалюминия:



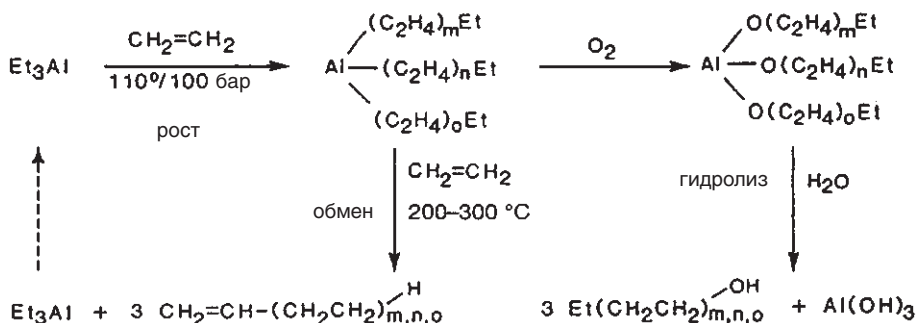
Более замещенные и менее летучие алкены конденсируются из газовой фазы и, таким образом, смещают равновесие в сторону целевого, термодинамически более стабильного алюминийорганического соединения. Это наилучший метод для получения высших алкильных производных, таких как три(*n*-октил)алюминий.

Из-за коммерческой доступности многих алюминийорганических соединений, проблема их лабораторного синтеза возникает редко. Однако необходимо упомянуть несколько таких методов:



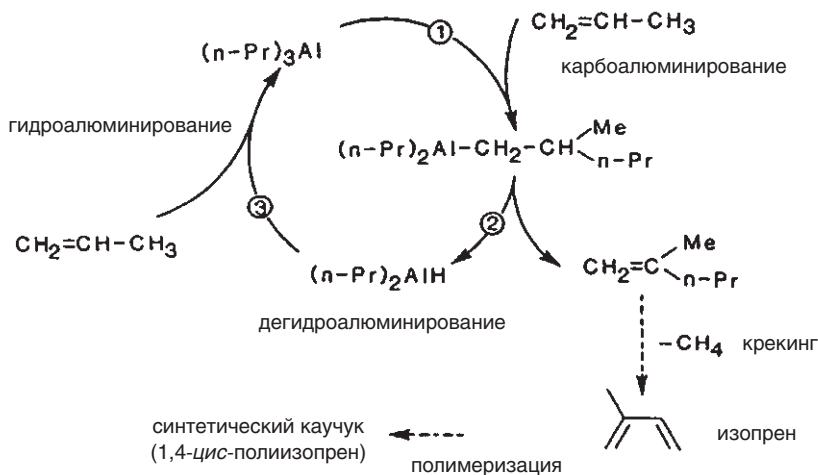
Промышленное применение триалкилалюминия

(1) Многократное внедрение этилена по связи $Al-C$, обнаруженное Циглером, известно сейчас под названием **реакции роста** (Aufbaureaktion). Этот процесс используется для получения терминальных неразветвленных алкенов и спиртов.



Последовательное внедрение позволяет нарастить алкильные цепи приблизительно до C_{200} . Лимитирующим фактором является конкуренция между процессами роста и обмена. Среди продуктов этой реакции наибольший интерес представляют спирты с неразветвленной цепью, содержащей четное число атомов углерода C_{12-16} , поскольку они используются для получения биорасщепляемых ПАВ типа ROSO₃H.

(2) Если вместо этилена используется пропен или другой терминальный алкен, то реакция останавливается на первой стадии внедрения. Примером может служить **каталитическая димеризация пропена**, положенная в основу производства изопрена в компании Goodyear:



(3) **Полимеризация олефинов** в присутствии смешанного катализатора $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ в гептане (процесс Циглера–Натты низкого давления, см. разд. 18.11.2).

Свойства

Бинарные алкильные производные алюминия R_3Al представляют собой бесцветные подвижные жидкости, бурно реагирующие с воздухом и взрывообразно — с водой. Производные с короткими алкильными заместителями R к тому же пирофорны, что требует атмосферы инертного газа (N_2 или Ar) и предельной осторожности при работе с ними. Алкилалюминиевые реагенты также быстро реагируют со всеми растворителями, за исключением алканов и аренов. β -Замещенные производные претерпевают термическое расщепление с образованием алкена и R_2AlH уже при 80°C ; для три(n -алкил)алюминия скорость этой реакции становится заметной только при 120°C . Галогениды и алкоксиды алюминийорганических соединений $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ и $\text{R}_n\text{Al}(\text{OR}')_{3-n}$ значительно более стабильны.

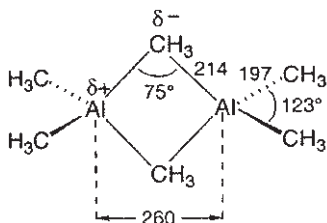
Строение и характер связи в бинарных алюминийорганических соединениях

Соединения алюминия отличаются тенденцией к образованию **димеров** Al_2R_6 . Тенденция к такой ассоциации уменьшается в случае объемистых заместителей R :

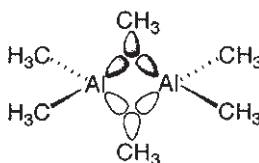
	Твердая фаза	Раствор (в углеводородах)	Газовая фаза
AlMe_3	димер	димер	димер \rightleftharpoons мономер
AlEt_3 , AlPr_3	димер	димер	мономер
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	димер	мономер	мономер
AlPh_3	димер	димер \rightleftharpoons мономер	мономер

Среди алкильных производных металлов 13-й группы MR_3 димеризация наблюдается только для соединений алюминия.

Структурные данные для $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$

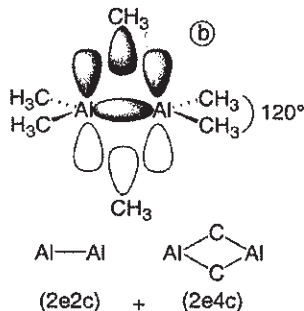
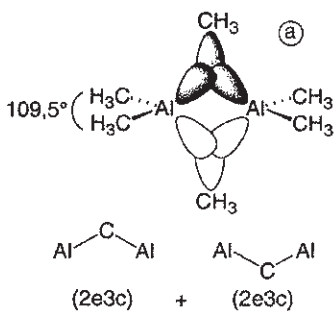


2e3c-связь Al—C—Al в $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$



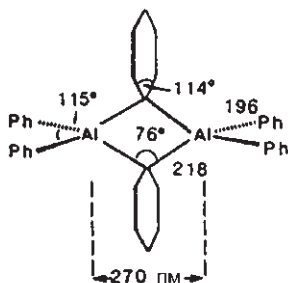
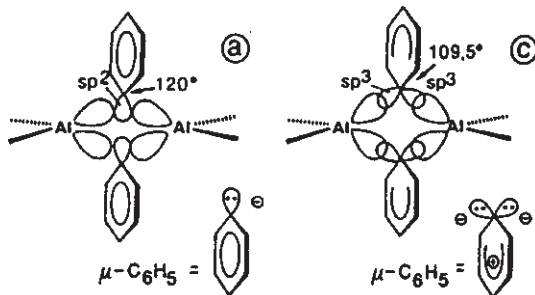
Для упрощения описания структурных особенностей AlR_3 мы примем, что атомы углерода и алюминия имеют sp^3 -гибридизацию. В отличие от четырех терминальных связей $\text{Al}-\text{C}_t$, имеющих «нормальную» длину, мостиковые расстояния $\text{Al}-\text{C}_b$ заметно увеличены, что указывает на более слабое взаимодействие. Как и в случае боранов (с. 83), мостики $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$ можно описать в виде 2e3c-связи, которая образована одной орбиталью $\text{C}(\text{sp}^3)$ и двумя орбиталями $\text{Al}(\text{sp}^3)$. Так как два фрагмента $(\text{CH}_3)_2\text{Al}^\cdot$ и две группы CH_3^\cdot имеют в сумме 4 электрона для двух связей, на каждый мостик $\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$ приходится по 2 электрона.

Вместе с тем, валентные углы и расстояние $\text{Al}-\text{Al}$ предполагают более сложный характер связи. В частности, расстояние $d(\text{Al}-\text{Al}) = 260$ пм в Al_2Me_6 значительно короче, чем в димерных галогенидах алюминия с «нормальными» 2e2c-мостиковыми связями $\text{Al}-\text{X}-\text{Al}$ (например, Al_2Cl_6 , $d(\text{Al}-\text{Al}) = 340$ пм). Значение $d(\text{Al}-\text{Al})$ для Al_2Me_6 лишь немного меньше суммы ковалентных радиусов двух атомов алюминия (2×126 пм) и указывает таким образом на наличие прямого взаимодействия $\text{Al}-\text{Al}$. Предельная структура (b) в этом случае имеет σ -связь $\text{Al}-\text{Al}$ и гибридизацию $\text{Al}(\text{sp}^2)$ вместо $\text{Al}(\text{sp}^3)$ в структуре (a).



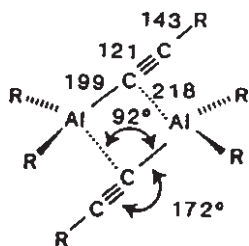
Структура (b) характеризуется заметным увеличением угла $\text{C}_t-\text{Al}-\text{C}_t$ по сравнению с тетраэдрическим 109.5° . Малый угол $\text{C}-\text{Al}_b-\text{C}$ указывает на компромисс между оптимальным орбитальным взаимодействием и электростатическим отталкиванием $\text{Al}^{\delta+}-\text{Al}^{\delta+}$. Реальная природа связи Al_2Me_6 , по-видимому, описывается комбинацией моделей (a) и (b).

Строение кристаллического димера **трифенилалюминия** Al_2Ph_6 также предполагает сочетание двух типов связи. Этой структуре присущи две особенности: малый угол $\text{C}-\text{C}_b-\text{C}$ у мостикового атома углерода и перпендикулярная ориентация плоскости фенильного кольца и связи $\text{Al}-\text{Al}$.

Структурные данные для Al_2Ph_6 Альтернативные гибридизации
мостикового атома углерода

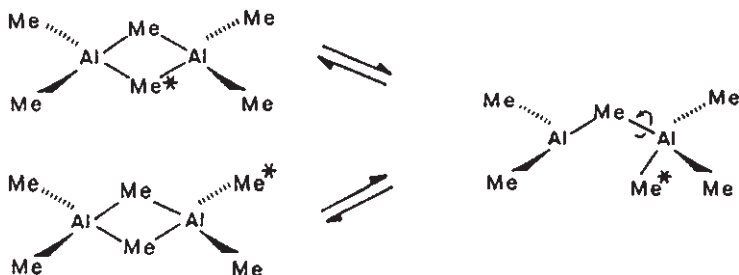
В модели (а) фенильный карбанион предоставляет одну $\text{C}_6(\text{sp}^2)$ -орбиталь и одну пару электронов для мостиковой $2\text{e}3\text{s}$ -связи $\text{Al}-\text{C}_6-\text{Al}$. Этот тип связи не затрагивает ароматическое сопряжение. С другой стороны, в модели (с) ион C_6H_5^- выступает источником 4-х электронов и двух орбиталей $\text{C}_6(\text{sp}^3)$ для $\text{Al}-\text{C}_6-\text{Al}$. В этом случае мостиковые связи являются обычными $2\text{e}2\text{s}$ -связями и электронный дефицит компенсируется за счет ароматического сопряжения в лиганде. Угол $\text{Al}-\text{C}_6-\text{Al}$ в 114° свидетельствует о том, что природа мостиковой связи лежит между этими двумя предельными структурами.

В алюминийорганических соединениях имеется еще один вид взаимодействия: **алкиновые лиганды** образуют особенно прочные мостики с заметно неравноценными расстояниями между C_6 и двумя атомами Al.

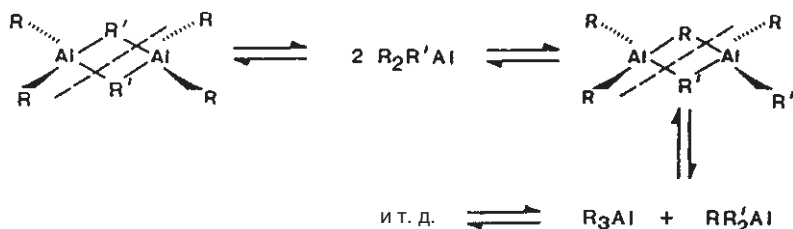


Кристаллическая структура $(\text{Ph}_2\text{Al}-\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ (Stucky, 1974). C_6 образует σ -связь с одним атомом Al и π -связь – с другим. Этот тип взаимодействия напоминает σ/π -координацию карбонильных лигандов в некоторых комплексах переходных металлов (с. 330). Алкиновый лиганд можно представить как донор трех электронов (одного σ - и двух π -электронов), что приводит к меньшему электронному дефициту в алкиновых мостиковых фрагментах по сравнению с алкильными. Это и объясняет их большую устойчивость: димерные структуры этого типа сохраняются даже в газовой фазе ($\text{R} = \text{Me}$, электронная дифракция, Haaland, 1978).

Ассоциация некоторых алюминийорганических соединений **в растворе** была подтверждена спектроскопическими методами, в частности спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C . Так, триметилалюминий при -50°C имеет два сигнала в спектре ЯМР ^1H с относительной интенсивностью 1:2 ($\delta(\text{CH}_3, \text{мостиковый}) = 0,50 \text{ м. д.}$; $\delta(\text{CH}_3, \text{терминальный}) = -0,65 \text{ м. д.}$). Эти сигналы сливаются при -25°C и проявляются в виде узкого синглета при $+20^\circ\text{C}$ ($\delta = -0,30 \text{ м. д.}$) из-за быстрого внутримолекулярного обмена:



За счет межмолекулярного обмена невозможно получить чистые соединения типа AlRR'R'' с разными алкильными заместителями:



Значения энтальпии ΔH для равновесия мономер–димер было получено методом спектроскопии ЯМР ^1H :

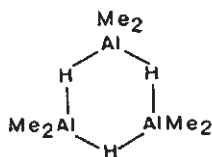


Кроме того, изучение методом ЯМР смешанных комплексов AlRR'R'' позволяет определить относительную **способность различных заместителей к образованию мостиковых связей**:

$\text{R}_2\text{N} > \text{RO} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{PhC} \equiv \text{C} > \text{Ph} > \text{Me} > \text{Et} > i\text{-Pr} > t\text{-Bu}$		
две (2e2c) связи, ряд соответствует уменьшению основности по Льюису	ненасыщенные мостики, σ - и π -взаимо- действие	одна (2e3c) связь, стабильность определяется стерическими эффектами

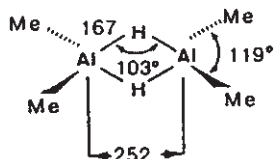
Исключительно прочные мостики образует гидридный лиганд в соединениях типа $(\text{R}_2\text{AlH})_n$:

в растворе
 $n = 3$



в жидком состоянии
 $n > 3$

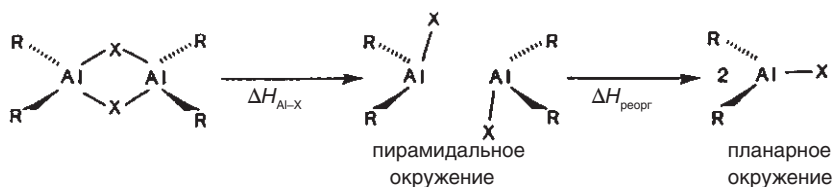
в газовой фазе
 $n = 2$



В этом контексте интересно рассмотреть **энергию** таких взаимодействий. Изменение энтальпии $\Delta H_{\text{реакции}}$ для реакции расщепления $(\text{R}_2\text{AlX})_2$ на мономеры уменьшается в следующем ряду:

$(\text{R}_2\text{AlX})_2 \longrightarrow 2 \text{R}_2\text{AlX}$	$\Delta H_{\text{реакции}}$	
X: H > Cl > Br > I > CH ₃		
$\Delta H_{\text{реакции}}$:	150 124 121 102 84 кДж·моль ⁻¹	

Однако этот ряд **не соответствует** уменьшению энергии связи $D(\text{Al}-\text{X})$ в мостиках $\text{Al}-\text{X}-\text{Al}$, поскольку значение $\Delta H_{\text{реакции}}$ относится к суммарному процессу, включающему помимо разрыва связи другие изменения. В первую очередь необходимо помнить, что атом алюминия имеет тетраэдрическое окружение в димере и планарное — в мономере.



Разрыв связи

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{Al-X}} +$$

мера энергии связи

$D(\text{Al-X})$ в мостике

Al-X-Al

Энергия реорганизации

$$\Delta H_{\text{реорг}}$$

- 1) Внутримолекулярное отталкивание уменьшается при переходе из пирамидального в планарное окружение.
- 2) $\text{Al}(p_\pi)-\text{X}(p_\pi)$ -взаимодействие более сильное в планарном окружении.
- 3) Энергия σ -связи Al-C уменьшается в ряду $sp^3 > sp^2$.

После коррекции с учетом $\Delta H_{\text{реорг}}$ энтальпия разрыва мостика Al-X-Al изменяется таким образом:

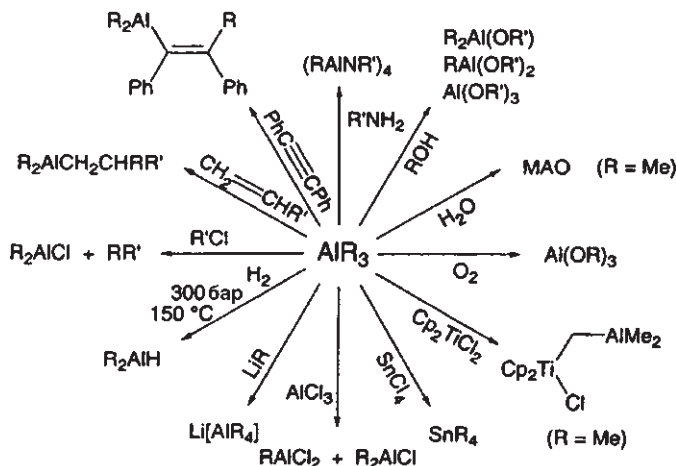
$$\Delta H_{\text{Al-X}}: \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{H} > \text{Me}$$

Из представленной зависимости можно сделать вывод, что прочность гидридных мостиков объясняется малой энтальпией реорганизации $\Delta H_{\text{реорг}}$ для $\text{X} = \text{H}$ (R_2AlH). Это связано с отсутствием стабилизирующего π -взаимодействия в тригональной мономерной форме и небольшим увеличением стерического взаимодействия заместителей при переходе от тригональной к пирамидальной геометрии (в димере).

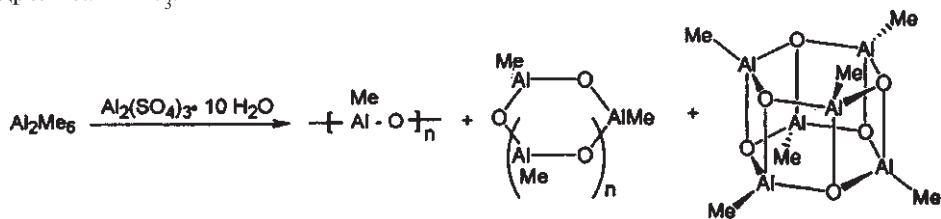
Реакции алюминийорганических соединений

Исключительная реакционная способность алюминийорганических соединений AlR_3 объясняет разнообразие их синтетического применения, которое представлено далее лишь в краткой форме. Однако следует отметить, что во многих случаях реагирует только одна из трех связей Al-C . Соединения RAlX_2 ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OR}'$ и др.) значительно менее активны, чем AlR_3 , предположительно из-за ассоциации в димерные и олигомерные формы через мостики Al-X-Al .

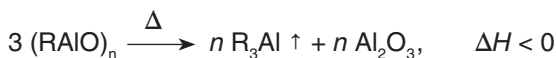
Реакции AlR_3 с галогенопроизводными углеводородов следует проводить со специальными предосторожностями: **контакт AlR_3 с CHCl_3 или CCl_4 может привести к взрыву.** В аспекте синтетического применения важно, что литий-, магний- и алюминийорганические реагенты дополняют друг друга по хемоселективности:



Метилалюмоксаны (MAO) являются активными сокатализаторами полимеризации олефинов под действием металлоценовых галогенидов типа Cp_2ZrCl_2 (с. 655). MAO получают патентованными методами **осторожного** гидролиза AlMe_3 .

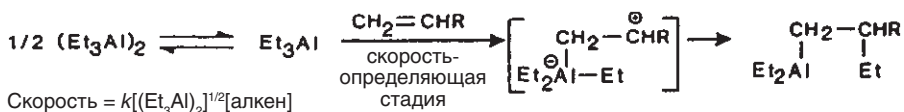


Структурные единицы, приведенные на схеме, являются лишь возможными примерами и могут образовывать ассоциаты за счет кислотно-основных Льюисовских взаимодействий. Это приводит к чрезвычайно сложной неоднородной системе, которая, кроме того, является метастабильной:

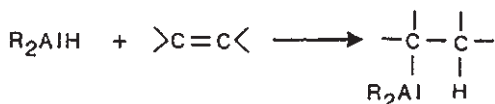


На практике, однако, свойства сокатализаторов на основе специально синтезированных алкилалюмоксанов все еще не могут конкурировать с MAO (Barron, 1995).

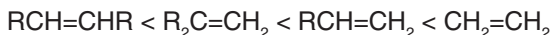
В то время как RLi и RMgX присоединяются к полярным кратным связям, таким как $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$, а также двойным связям $\text{C}=\text{C}$ сопряженных систем (с. 44), AlR_3 присоединяются к изолированным связям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ (**карбоалюминирование**). Как и в случае гидроборирования, наибольший практический интерес представляют не сами алюминийорганические аддукты, а продукты их последующих превращений. Скорость реакции карбоалюминирования сравнима со скоростью равновесного расщепления димера на мономеры:



Карбоалюминирование всегда протекает как **цис-присоединение**, алкины реагируют быстрее, чем алкены, а терминальные алкены быстрее, чем интернальные. Фрагмент R_2Al , как правило, оказывается у наименее замещенного (терминального) атома углерода. Сходным процессом является **гидроалюминирование** (см. стадию «присоединение» в прямом процессе Циглера, с. 103):

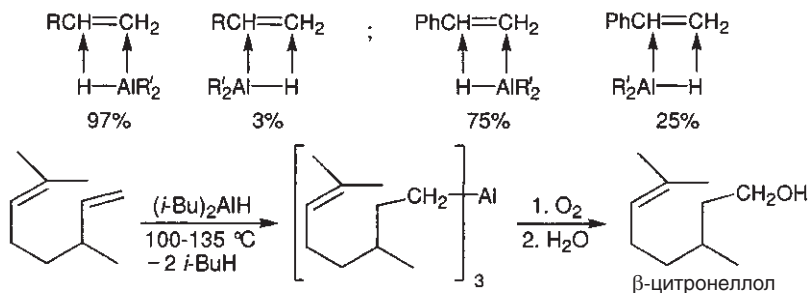


Скорость реакции гидроалюминирования определяется стерическими факторами и увеличивается в ряду



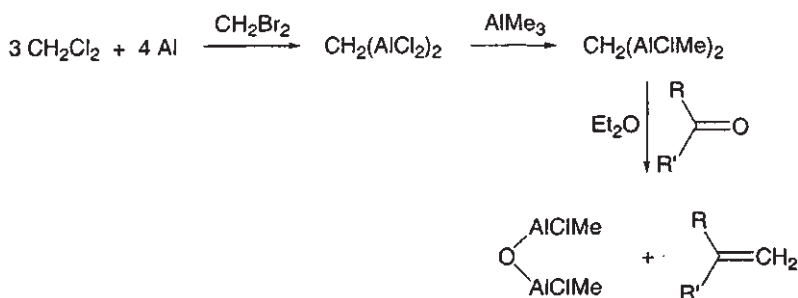
Обратная зависимость наблюдается для реакции дегидроалюминирования, в которой образуются алкены (с. 104).

Гидроалюминирование также протекает с высокой **стереоселективностью** (*цис*), в то время как **региоселективность** (преимущественно — против правила Марковникова) может колебаться:



Преимущество гидроалюминирования перед гидроборированием заключается в легкости последующего окисления связи C—Al (без использования пероксидов). Недостатком же является низкая хемоселективность: алюминийорганические соединения атакуют не только кратные связи C—C, но и другие функциональные группы; в случае терминальных алкинов возможно металлизирование кислого —C≡CH протона.

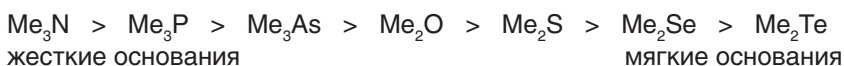
Связь Al—O чрезвычайно прочна и сравнима по силе со связью P—O. Поэтому неудивительно, что существует алюминийорганический аналог реакции Виттига (*Eisch*, 1988; с. 310):



Такое **олефинирование карбонильных соединений** более экономично и происходит в отсутствие сильных оснований, необходимых для реакции Виттига.

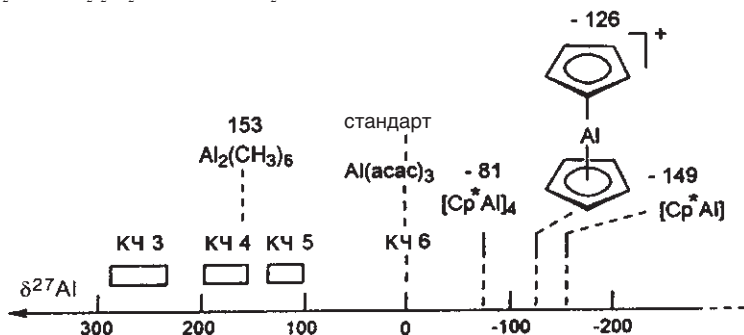
Аддукты алюминийорганических соединений с основаниями Льюиса

Органические производные алюминия имеют в целом более сильную льюисовскую кислотность, чем аналогичные соединения бора. Их можно классифицировать как **жесткие кислоты** по Пирсону, поскольку сродство AlMe_3 к различным основаниям убывает в следующем ряду:



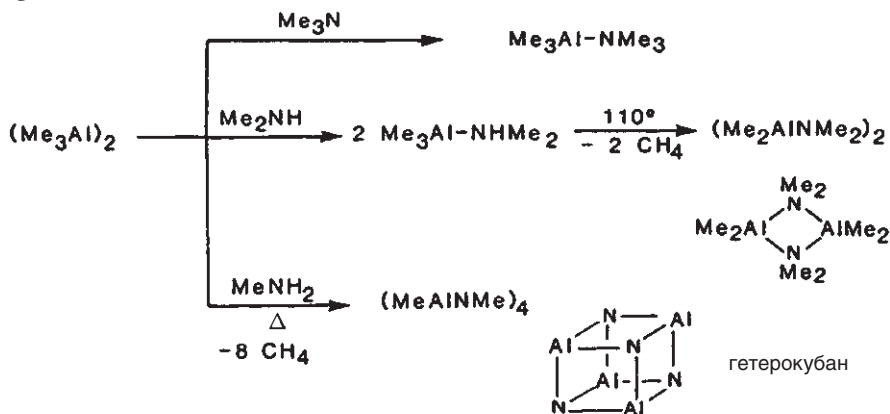
В присутствии Me_2S и Me_2Se образуется сложная равновесная смесь, поскольку прочность алкильных мостиков $\text{Al}-\text{Me}-\text{Al}$ сопоставима с прочностью аддукта $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{EMe}_2$. Тот факт, что из всех элементов 13-й группы только алюминий образует димеры с алкильными мостиками, также подтверждает высокую Льюисовскую кислотность AlR_3 .

Определение координационного числа (КЧ) алюминия для аддуктов в растворе — сложная задача, особенно в тех случаях, когда используется мультитентатное основание Льюиса. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{27}Al дают представление о строении соединений типа $(\text{R}_n\text{AlX}_{3-n})_m$ ($m = 1, 2, 3$) и $[\text{R}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)_2\text{Y}]_2$ ($\text{Y} = \text{OR}', \text{NR}'_2$) (Benn, 1986, 1987):

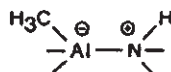


Сигналы η^5 -циклопентадиенильных производных алюминия (разд. 7.2.2) лежат в очень сильных полях, что указывает на положение атома металла в области магнитного экранирования ароматического кольца. Похожая ситуация наблюдается в спектрах ЯМР ^7Li циклопентадиенила лития (с. 41).

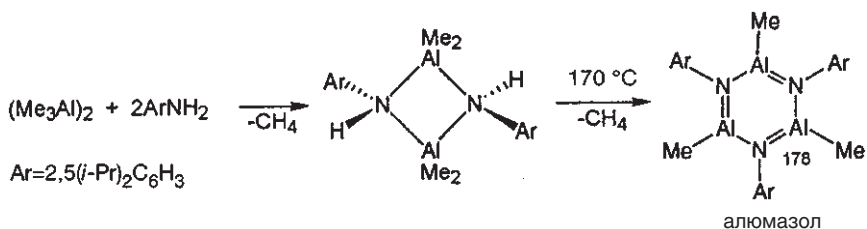
Реакции R_3Al с **третичными аминами** заканчиваются образованием аддуктов, однако в случае **вторичных и первичных аминов** происходят дальнейшие превращения:



Образование аддукта увеличивает карбанионный характер метильных групп и NH -кислотность, что ускоряет реакцию отщепления CH_4 .

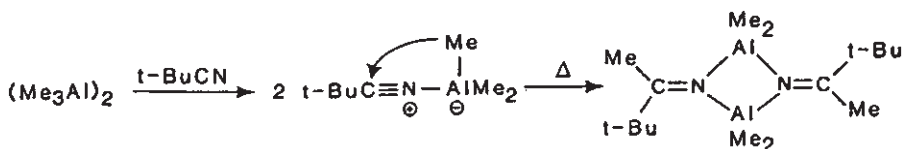


При взаимодействии AlMe_3 с производным анилина, содержащим объемистые заместители, за образованием аддукта следует необычная реакция (Power, 1988):

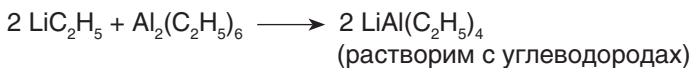


Этот пример демонстрирует распространенный в элементоорганической химии метод кинетической стабилизации неустойчивых соединений с помощью объемистых заместителей. В отличие от своего гомолога боразола $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_6$ (с. 91) **алюмазол** $\text{Al}_3\text{N}_3\text{R}_6$ совершенно непохож на бензол и моментально разлагается в присутствии воды или воздуха. Длины всех связей $\text{Al}\cdots\text{N}$ одинаковы, однако другие критерии ароматичности (например, наличие кольцевого тока электронов) не выполняются. На настоящий момент алюмазол является простейшим представителем класса поли(N -алкилимино)аланов $(\text{RAINR}')_n$ ($n = 3\text{--}16$), высшие гомологи которого образуют преимущественно каркасные структуры (например, гетерокубан $(\text{MeAlNMe})_4$).

Аддукты алюминийорганических соединений с ненасыщенными основаниями Льюиса могут претерпевать перегруппировку с миграцией алкильных групп (т. е. карбоалюминирование кратных связей). Нитрилы таким образом превращаются в димерные бис(алкил)алюминиевые имиды:



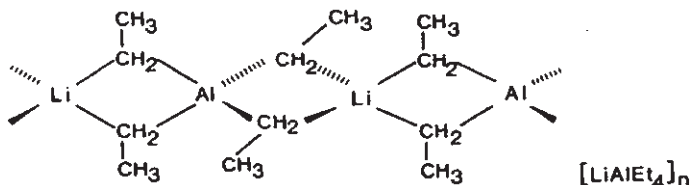
Карбанионы присоединяются к AlR_3 с образованием тетра(алкил)аланатов:



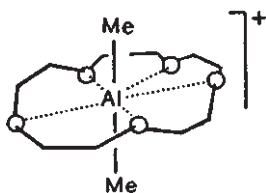
Такие «**ат-комплексы**» образуются и при восстановлении щелочными металлами:



LiAlEt_4 имеет полимерную структуру типа BeMe_2 . Ее можно представить как цепочку тетраэдров с общими ребрами и чередующимися центральными атомами лития и алюминия (2е3с-мостики $\text{Li}\text{--}\text{C}\text{--}\text{Al}$):



Катион бис(алкил)алюминия R_2Al^+ , обладающий очень высокой кислотностью, можно выделить, как и R_2B^+ (с. 80), только в виде аддукта с основанием Льюиса. При этом атом алюминия образует большее число координационных связей, чем бор.



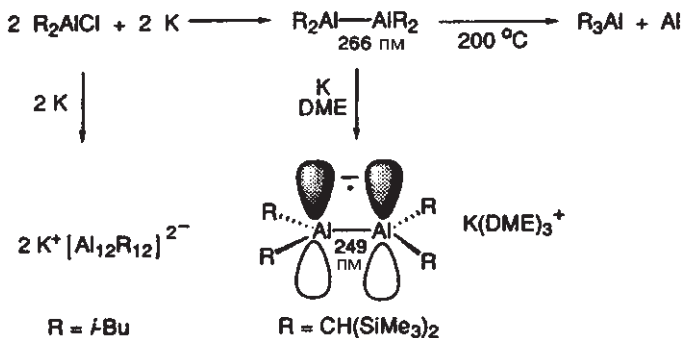
$[Me_2Al(15\text{-краун-}5)]^+$. Линейный катион Me_2Al^+ занимает центр полости краун-эфира. В случае большего цикла 18-краун-6 катион Me_2Al^+ расположен несимметрично (Atwood, 1987).

7.2.2. Органические производные алюминия в низких степенях окисления

Соединения, в которых центральный атом находится в степени окисления ниже «обычной», иногда называют **субвалентными**. Следует отметить, что этот термин весьма неопределенный, особенно при рассмотрении тяжелых непереходных элементов: например, соединения B^I субвалентные, тогда как соединения Tl^I являются для таллия наиболее распространенными. Термин «субвалентный» совершенно неприменим к соединениям переходных металлов, в которых из-за особого типа связей (σ -донор/ π -акцептор, см. гл. 12) весьма стабильны производные со степенью окисления M^0 .

Соединения $Al^{II,I}$

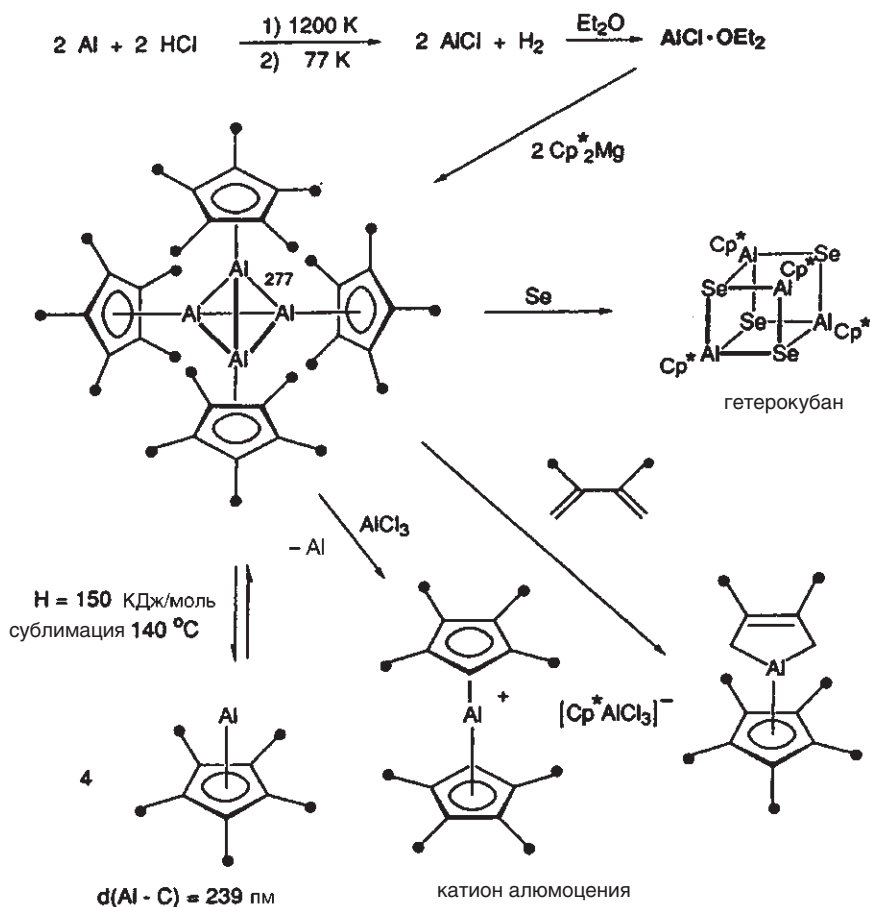
Квантовохимические расчеты показывают, что гетеровалентная форма $[Al^I]^+[Al^{III}H_4]^-$ более устойчива, чем гомовалентная $Al^{II}_2H_4$ (Lammertsma, 1989). Поэтому, для того чтобы предотвратить спонтанное диспропорционирование Al_2R_4 , необходимо использовать объемистые группы R. Такой подход позволил синтезировать первое органическое производное Al^{II} и одновременно первое соединение, содержащее связь $Al-Al$:



Стерические эффекты привели к удивительно высокой термической стабильности тетра(алкил)диалана Al_2R_4 — диспропорционирование наблюдается только выше 200°C . При восстановлении этого соединения образуется анион-радикал с π -связью $\text{Al}-\text{Al}$ с кратностью 1/2: об этом свидетельствует изменение геометрии молекулы, а также характерная для π -спиновой плотности малая константа расщепления $a(2^{27}\text{Al}) = 1,17\text{ мТ}$ в спектре ЭПР.

Реакция сочетания $(i\text{-Bu})_2\text{AlCl}$ по Вюрцу происходит иным образом: одним из ее продуктов является алюминиевый аналог *клозо*-додекаборат-аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ — икосаэдрический анион $[\text{Al}_{12}(i\text{-Bu})_{12}]^{2-}$ (Uhl, 1991).

Хлорид алюминия(I), синтезированный с помощью высокотемпературной реакции с последующим быстрым охлаждением, оказался наиболее удобным исходным соединением для синтеза производных алюминия в низкой степени окисления (Schnöckel, 1996):

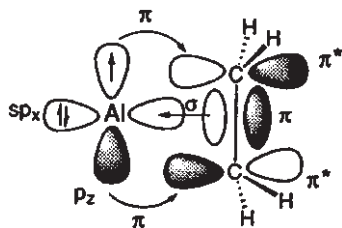
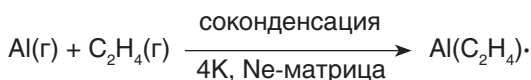


Эфират хлорида алюминия(I) $\text{AlCl} \cdot \text{OEt}_2$ образует темно-красный раствор, метастабильный в течение нескольких недель при -50°C . Первым органическим соединением алюминия(I) был тетраэдрический комплекс Cp^*_4Al_4 , весьма устойчивый к гидролизу и окислению (Schnöckel, 1991). Расстояние $\text{Al}-\text{Al}$

в Cr^*_4Al_4 на 9 пм короче, чем в металлическом алюминии. Тем не менее с помощью спектроскопии ЯМР ^{27}Al (с. 112) было установлено наличие в растворе равновесия тетрамер \rightleftharpoons мономер. Аналогичное равновесие в газовой фазе позволило определить структуру полусэндвичевого комплекса Cr^*Al с помощью электронной дифракции, а также изучить его дальнейшие превращения в соединения Al^{III} (*Schnöckel*, 1996).

Соединения Al^0

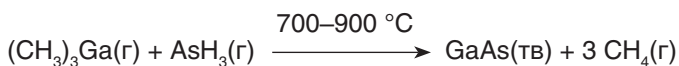
До сих пор нам не встречались органические производные металлов со степенью окисления 0. В соединениях с алкильными, арильными или циклопентадиенильными группами щелочные и щелочноземельные металлы, обладающие низкой электроотрицательностью, всегда находятся в степенях окисления M^{I} и M^{II} . Разделение заряда (предполагаемое в полностью ионном соединении) несколько уменьшается за счет ковалентной составляющей связи ($\text{M}^{\leftarrow}\text{L}$ -σ-донирование). Иная ситуация наблюдается при взаимодействии нейтрального атома металла M^0 с нейтральным лигандом (CO , алкен, арен), где донирование $\text{M}^{\leftarrow}\text{L}$ приводило бы к неестественному отрицательному заряду на металлическом центре с низкой электроотрицательностью. В противовес этому, реализуется $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -донирование, для которого, однако, необходимо наличие у атома металла заполненных орбиталей с подходящей симметрией и энергией. В случае комплексов переходных металлов с M^0 такими орбиталями являются $(n-1)d$ -орбитали — образованные ими связи σ-донор/π-акцептор определяют многие свойства металлоорганических соединений. Однако элементы непереходного ряда не имеют заполненных d -орбиталей, поэтому в образовании связи участвуют np -орбитали центрального атома металла, подходящие для $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -взаимодействия по симметрии и энергии. Доказательство существования такой связи у непереходных металлов было найдено для комплекса $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4)$ в 1975 г. полтора столетия после обнаружения первого этиленового комплекса Ni^0 (*Kasai*, 1975):



При соконденсации паров Al и этилена при 4К в неоновую матрицу образуется радикал $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4)\cdot$. Константы сверхтонкого расщепления $a(^{27}\text{Al})$ и $a(^1\text{H})$ в спектре ЭПР этого комплекса согласуются с представленной выше моделью связи — сочетания σ-донорного $\text{Al}(\text{sp}_x) \leftarrow \text{C}_2\text{H}_4(\pi)$ и π-акцепторного $\text{Al}(p_z) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\pi^*)$ взаимодействий. Изменения геометрии этилена, вызванные координацией (удлинение связи $\text{C}-\text{C}$, пирамидализация атома углерода), аналогичны наблюдаемым для комплексов переходных металлов (см. разд. 15.1). Сравнительно небольшая энергия связи $\text{Al}-\text{C}_2\text{H}_4$ (приблизительно $65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, *Schaefer*, 1989) и координационная ненасыщенность делают комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4)\cdot$ очень реакционноспособным — он может существовать только в инертной матрице или газовой фазе (*Schwarz*, 1990).

7.3. Органические соединения галлия, индия и таллия

Органические соединения галлия, индия и таллия не имеют такого значения, как их борные и алюминиевые аналоги. Производные галлия и индия используются в качестве допирующих агентов в производстве полупроводников. Так, например, слой арсенида галлия можно нанести с помощью термического разложения газообразной смеси триметилгаллия и арсина (химическое осаждение пленок из паров металлоорганических соединений, MOCVD, **metal organic chemical vapor deposition**, см. с. 586).



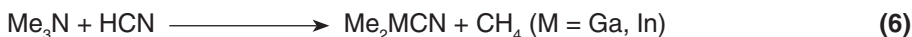
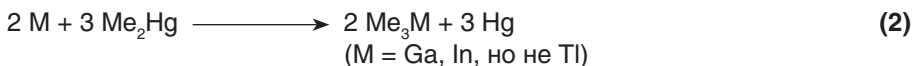
Несмотря на высокую **токсичность** соединения таллия находят некоторое применение в органическом синтезе.

Элементоорганическая химия галлия во многом напоминает химию алюминия, но ограничена практически полностью соединениями Ga^{III} . Развитие химии субвалентных соединений $\text{Ga}^{\text{II},\text{I}}$ в последнее время привело к серьезному пересмотру классических моделей, касающихся, в частности, кратных связей элемент–элемент. Для индия, помимо In^{III} , известно заметное число органических производных In^{I} (например, CpIn), а в случае таллия соединения Tl^{III} и Tl^{I} приблизительно одинаковы по распространенности.

7.3.1. Органические соединения Ga^{III} , In^{III} , Tl^{III} и их аддукты с основаниями Льюиса

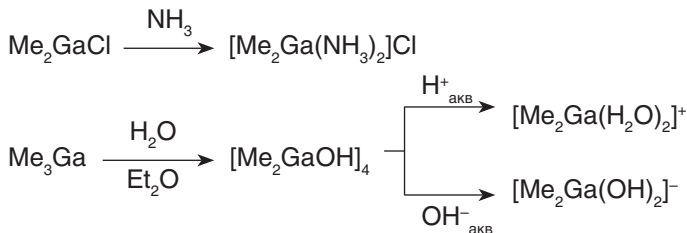
Соединения типа R_3M ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) практически не имеют склонности к образованию димеров. Более того, энтальпия диссоциации аддуктов $\text{R}_3\text{M} \cdot \text{NMe}_3$ свидетельствуют о том, что льюисовская кислотность R_3M уменьшается при переходе к более тяжелым элементам подгруппы алюминия ($\text{B} < \text{Al} > \text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$).

Бинарные R_3Ga , R_3In и смешанные производные $\text{R}_n\text{MX}_{3-n}$ можно синтезировать стандартными методами элементоорганической химии:



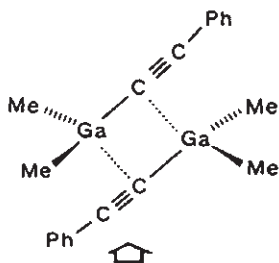
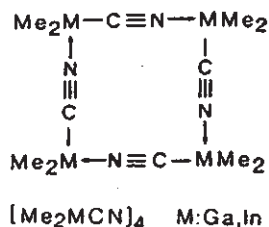
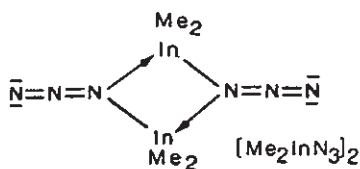
Бинарные органические соединения R_3Ga и R_3In **мономерны** в растворе и газовой фазе; они чрезвычайно чувствительны к окислению. Перенос алкиль-

ных групп между смешанными производными $RR'R''M$ происходит только при повышенных температурах. Электронная и координационная ненасыщенность галлия уменьшается с **образованием комплексов**:

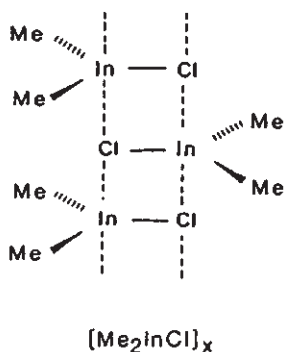


Интересно, что, несмотря на пирофорность многих соединений R_3Ga , вторая и третья связь $\text{Ga}-\text{C}$ в комплексах $[\text{R}_2\text{GaL}_2]^+$ и $[\text{R}_2\text{GaL}_2]^-$ устойчива к гидролизу и окислению.

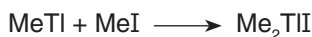
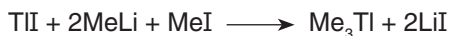
Помимо образования комплексов устойчивая конфигурация октета образуется при **ассоциации** производных R_2MX ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$):



В отличие от большинства R_3Ga соединение $\text{Me}_2\text{Ga}-\text{CCPh}$ имеет димерную структуру с характерными несимметричными алкиновыми мостиками (см. также с. 107) (Oliver, 1981).



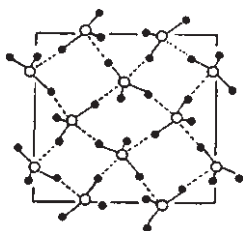
В элементоорганической химии таллия важную роль играет изменение степени окисления $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{I}}$. Так, высокая окислительная способность Ti^{III} существенно снижает выходы трис(алкил)таллиевых производных при синтезе из неорганических солей TiX_3 и литий- или магниорганических реагентов. Напротив, соединения типа R_2TiI можно получить окислительным присоединением RI к производным Ti^{I} .



Бинарные соединения R_3Tl чувствительны к воздуху, влаге и в некоторых случаях разлагаются со взрывом. Другим свидетельством легкого расщепления связи $Tl-S$ является реакция алкилирования элементной ртути с помощью R_3Tl :

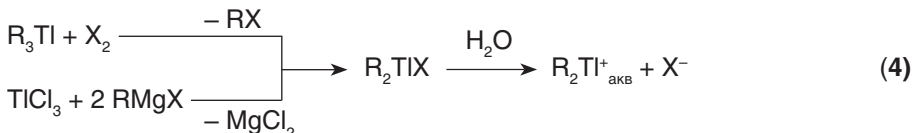


Триметилталлий мономерен в растворе и газовой фазе, однако в твердой фазе образует трехмерную кристаллическую решетку с пятью контактами $\text{Pb}-\text{C}$: двумя длинными (324 пм) и тремя короткими (228 пм) (*Sheldrick*, 1970):



Проекция кристаллической структуры Me_3Tl , показывающая, что таллий имеет координационное число 5. Каждый атом Tl образует связь с одной терминальной группой CH_3 и четырьмя мостиковыми. Значительная разница между связями $\text{Tl}-\text{C}$ в мостиках $\text{Tl}-\text{C}-\text{Tl}$ указывает на слабое трехцентровое взаимодействие. (○ Tl, ● CH_3)

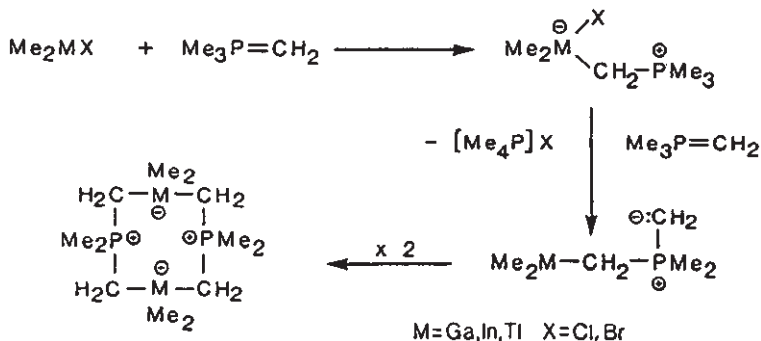
Расщепление связи $\text{Pb}-\text{C}$ в R_3Pb с помощью галогенов приводит к образованию бис(алкил)таллиевых галогенидов, которые в полярных средах диссоциируют с образованием чрезвычайно стабильных катионов R_3Pb^+ :



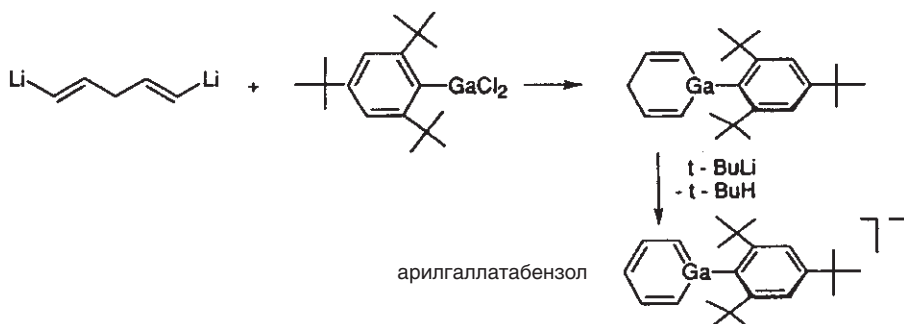
Как и изоэлектронные частицы R_2Hg и R_2Sn^{2+} , катион R_2Tl^+ имеет **линейное** строение. Водные растворы R_2TlOH ведут себя как сильные щелочи:



Алкилгалогениды галлия, индия и таллия образуют олигомерные илидные комплексы при реакции с метиленфосфоранами (см. с. 241):

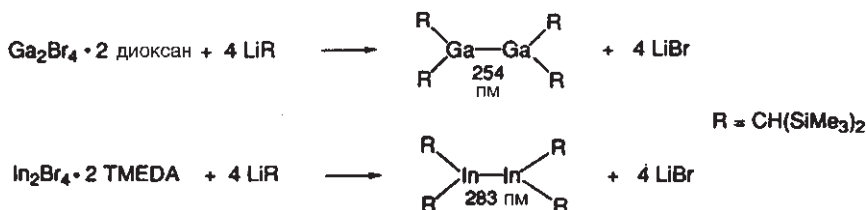


Галлатабензол (гомолог боратабензола $C_5H_5BR^-$), согласно данным спектров ЯМР 1H и ^{13}C (указывающих на наличие кольцевого тока электронов), также обладает ароматическим характером (*Ashe*, 1995).



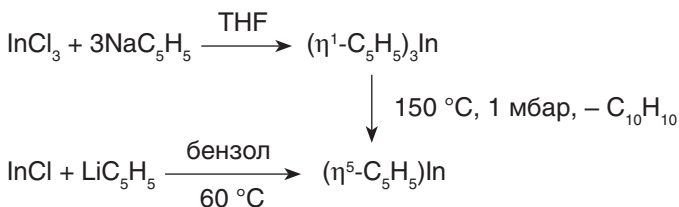
7.3.2. Органические соединения $\text{Ga}^{\text{II,I}}$, $\text{In}^{\text{II,I}}$, $\text{Tl}^{\text{II,I}}$

Соединения тяжелых металлов подгруппы бора со степенью окисления M^{II} были впервые получены только в конце 80-х годов XX в. (Uhl, 1989):



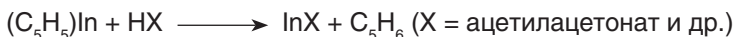
Еще более сложной задачей был синтез аналогичных производных таллия R_4Tl_2 со связью $\text{Tl}-\text{Tl}$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ “гиперсилил”; Klinkhammer, 1994). В данном случае силильный заместитель R стабилизирует молекулу не только благодаря стерическому, но и донорному электронному эффекту: связь металл–металл экранируется объемистыми группами и одновременно понижается льюисовская кислотность Tl . Тем не менее, молекулы R_4M_2 могут участвовать в различных дальнейших реакциях (Uhl, 1997).

Особое внимание в настоящее время привлекает элементоорганическая химия моновалентных галлия, индия и таллия. В течение достаточно долгого времени было известно, что индий способен образовывать два типа циклопентадиенильных производных — In^{III} (σ -комплекс) и In^{I} (π -комплекс) (Fischer, 1957):

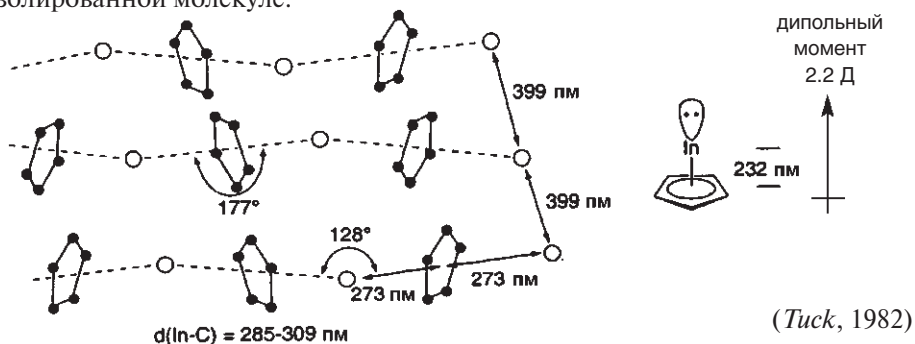


$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{In}$ имеет синглет в спектре ЯМР ^1H даже при -90°C , что указывает на быстрое динамическое превращение структуры. $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{In}$ отличается устойчивостью при сублимации и действии H_2O , хотя легко окисляется кислородом

воздуха. Поскольку $(C_5H_5)In$ — единственное легкодоступное соединение In^I , оно используется в качестве исходного для синтеза других моновалентных производных индия:



Интересной особенностью структуры $(C_5H_5)In$ является различное расстояние металл—кольцо в кристалле и газовой фазе. На основании этого критерия можно предположить более высокий ковалентный характер связи $In-C_5H_5$ в изолированной молекуле:

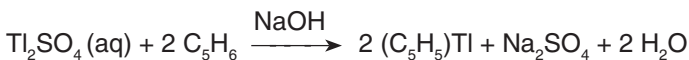


Кристаллический $(C_5H_5)In$:
полимерные цепи в кристалле $[(C_5H_5)In]_x$
(Beachley, 1988)

Мономерный полусэндвичевый
комплекс $(C_5H_5)In$ в газовой фазе
(Bartell, 1964)

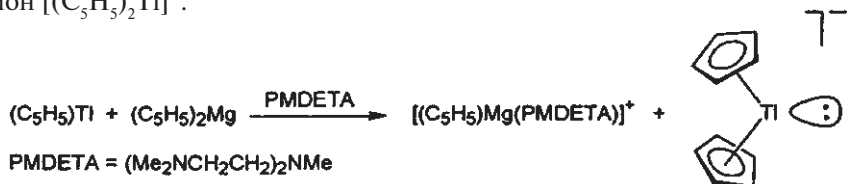
Аналогичное соединение $(C_5Me_5)In$ мономерно в растворе, но образует октаэдры In_6 в кристалле (Beachley, 1986), структура напоминает кластер $[(C_5H_5)Ni]_6$ (с. 558).

Широко известное элементоорганическое соединение таллия(I) $(C_5H_5)Tl$ можно синтезировать даже в воде:



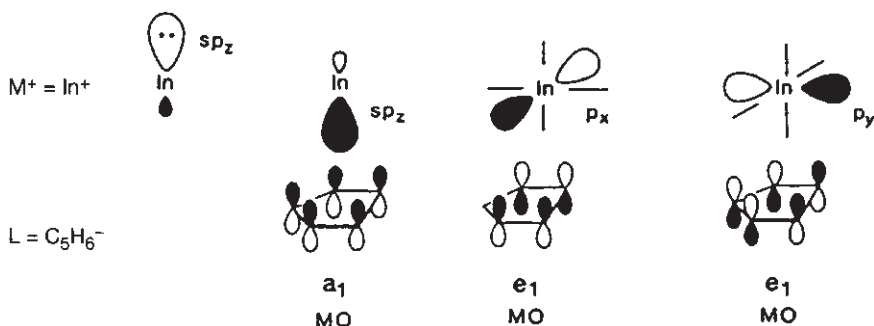
(Циклопентадиенил)таллий сублимируется, устойчив на воздухе и слабо растворяется в большинстве органических растворителей. Он используется в качестве источника Sr -лиганда при синтезе комплексов переходных металлов. Структура $(C_5H_5)Tl$ во многом напоминает $(C_5H_5)In$.

Полусэндвичевый комплекс $(C_5H_5)Tl$ можно превратить в сэндвичевый анион $[(C_5H_5)_2Tl]^-$:



Анион таллиоцена $[(\eta^5-C_5H_5)_2Tl]^-$ изоэлектронен станноцену (с. 180) и имеет аналогичную скошенную геометрию. Известен также близкий гомолог — комплекс $[(\eta^5-C_5H_5)_3Tl_2]^-$, структура которого напоминает фрагмент цепи $[(C_5H_5)Tl]_\infty$ в циклопентадиениде таллия (Wright, 1995).

Структуру $(C_5H_5)In$ удобно использовать как модель для описания химической связи в **циклопентадиенильных комплексах непереходных элементов** (Canadell, 1984). Достаточно малая разница в электроотрицательности In и C предполагает, что связь в изолированной молекуле $(C_5H_5)In$ имеет преимущественно ковалентный характер. Однако формально проще построить диаграмму взаимодействия металл–лиганд из фрагментов In^+ (в sp -гибридизации) и $C_5H_5^-$ (ароматическое кольцо с π -электронами):

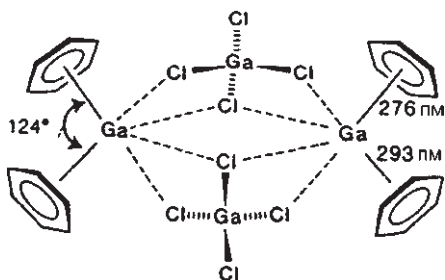


Все три взаимодействия представляют собой $L \rightarrow M$ -донирование. Степень переноса заряда и соответственно ковалентность связи зависят от энергии участвующих орбиталей и в каждом конкретном случае могут быть установлены с помощью квантовохимических расчетов. Аналогичная модель связи используется для взаимодействия $C_5H_5^-$ с изолобальными (с. 546 и далее) фрагментами RBe^+ , RMg^+ , RB^{2+} , RAI^{2+} , а также ионами Ge^{2+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} .

Кроме варьирования металла можно также рассмотреть замену органического π -лиганда. В этой связи возникает интересный вопрос: может ли бензол (π -система, изоэлектронная $C_5H_5^-$) образовывать **ареновые комплексы с непереходными элементами**?

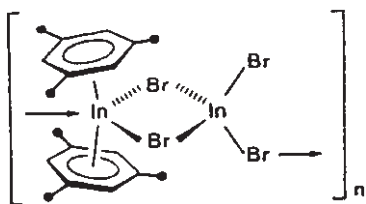


Хотя удивительно высокая растворимость соли $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$ в бензоле (которая предполагает наличие взаимодействий Ga^I –арен) была известна давно, такие аддукты были выделены и охарактеризованы сравнительно недавно (Schmidbaur, 1985). В соединении $[(\eta^6-C_6H_6)_2Ga]GaCl_4 \cdot 3C_6H_6$ скошенные катионы бис(ареновых) комплексов галлия(I) образуют димеры, связанные с тетраэдрическими анионами $GaCl_4^-$.



Структура $[(C_6H_6)_2Ga]GaCl_4 \cdot 3C_6H_6$ в кристалле. Три дополнительные молекулы бензола находятся вне координационной сферы галлия. Расстояния $Ga-C$ и $Ga-Cl$ неравноценны (средние значения 308 и 323 пм).

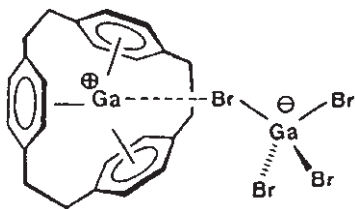
В аналогичном мезитиленовом π -комплексе индия образование мостиковых связей с анионом InBr_4^- приводит к полимерной структуре:



Фрагмент цепочки $\{[(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2\text{In}]\text{InBr}_4\}_n$. Угол между плоскостями лигандов – 133° , расстояния $d(\text{In-C}) = 315$ и 321 пм.

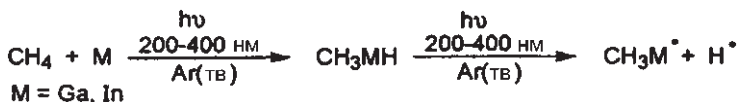
Общим свойством таких комплексов является легкость термического вытеснения арена, причем стабильность соединений падает в ряду $\text{Ga} > \text{In} > \text{Tl}$ и возрастает с количеством алкильных заместителей в арене. Кроме того, можно отметить тенденцию к сохранению связей с атомами галогенов в координационной сфере металла.

Таким образом, в отличие от производных переходных металлов (например, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ плавится без разложения при 284°C !) ареновые комплексы непеременных элементов образованы **слабыми взаимодействиями**. Такие взаимодействия характеризуются ненаправленностью, что позволило получить комплекс Ga^1 с тридентатной координацией, которая никогда не наблюдается для соединений переходных металлов (Schmidbaur, 1987):

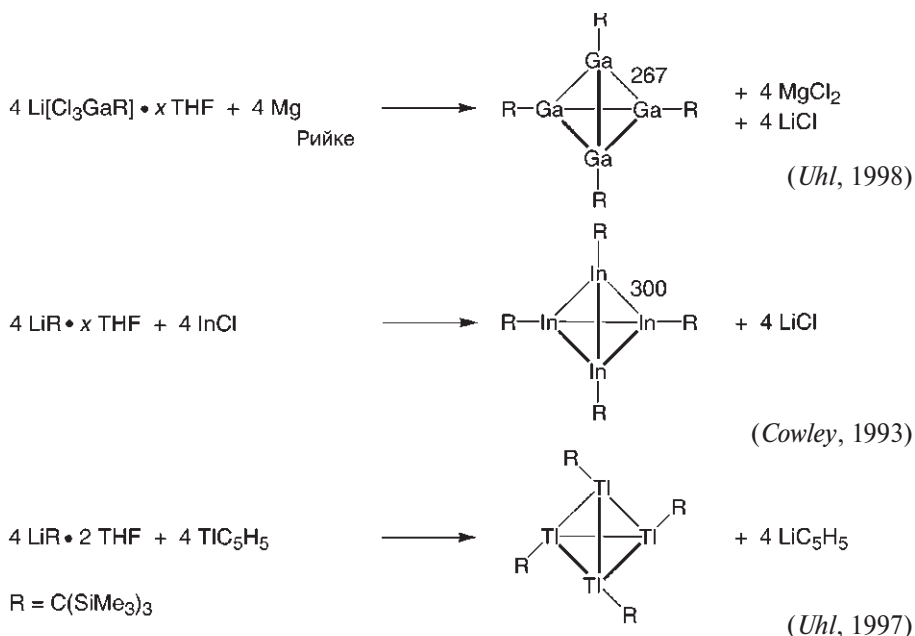


В соли $[(2,2,2\text{-парациклофан})\text{Ga}][\text{GaBr}_4]$ атом Ga^1 расположен на равном расстоянии от бензольных колец, однако смещен от центра лиганда по оси C_3 на 43 пм в сторону аниона GaBr_4^- . Несомненно, хелатный эффект играет в данном случае стабилизирующую роль.

Приведенные выше соединения со степенью окисления металла M^1 имеют заполненные электронные оболочки в результате взаимодействия с донорными лигандами C_5H_5^- и C_6H_6 . Существование же их аналогов с CH_3 -лигандом было доказано только с помощью специальных методов. Так, например, молекула AlCH_3 была охарактеризована в газовой фазе методом масс-спектрометрической нейтрализации/реионизации (Schwarz, 1990). Энергия диссоциации связи Al-CH_3 оценивается квантовохимическими методами в 285 кДж/моль. Реакции термически генерируемых атомов Ga и In с метаном в аргоновой матрице при фотолизе позволяют получить радикалы GaCH_3 и InCH_3 , идентифицированные методом ИК-спектроскопии (Andrews, 1999):

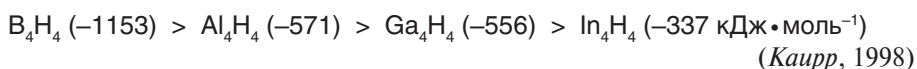


Более стабильные соединения можно синтезировать с использованием предшественников, содержащих объемистые заместители, которые предотвращают реакции диспропорционирования.

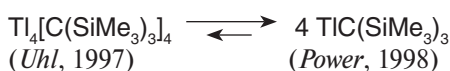


Интересно, что соответствующее производное алюминия $\text{Al}_4(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_4$ с $d(\text{Al}-\text{Al}) = 274$ пм было получено последним (Roesky, 1998).

Тетраэдр M_4 сохраняет симметрию в случае $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$, но сильно искажается при $\text{M} = \text{Ti}$: длины связей $\text{Ti}-\text{Ti}$ варьируют в пределах 333–357 пм. Для связи остова кластера в молекуле имеется всего четыре пары электронов. Квантовохимические расчеты (уровня MP2) показывают, что энергия тетрамеризации частиц ЕН убывает в ряду:

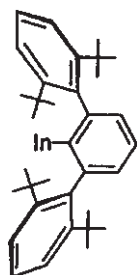


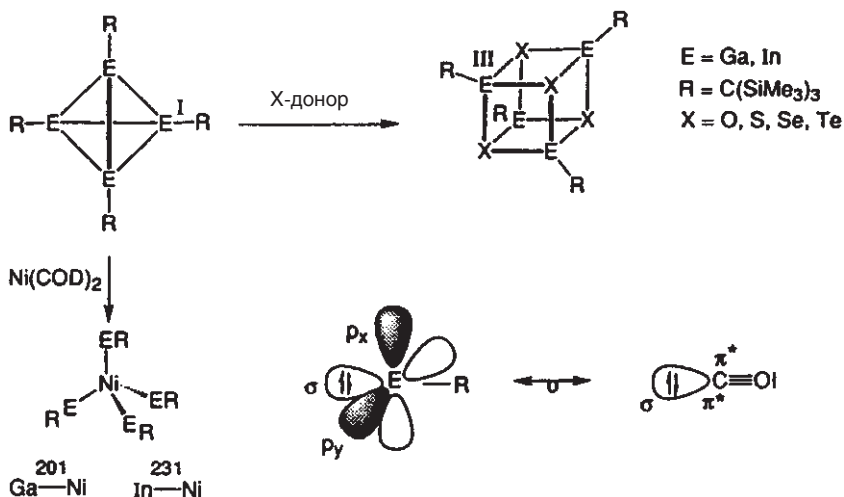
Поэтому не удивительно, что $\text{Ti}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ в растворе находится в равновесии с мономерной формой.



В случае еще более объемистых заместителей соединения индия также становятся мономерами и сохраняют это состояние даже в твердой фазе.

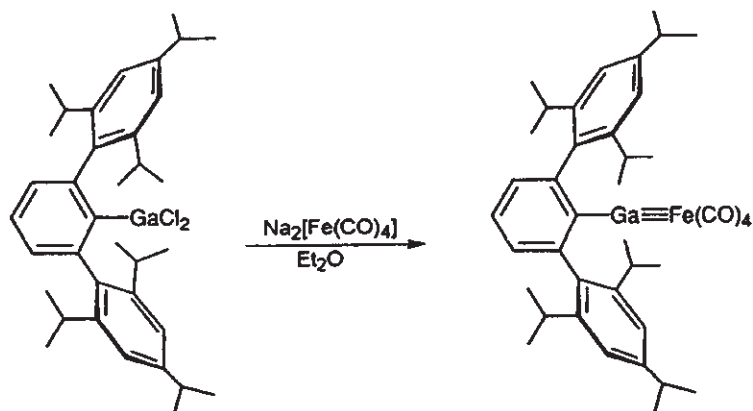
Среди реакций соединений RM^{I} непереходных элементов 13-й группы и их тетрамеров можно отметить окисление и комплексообразование с переходными металлами, приводящее к структурам с интересной геометрией:



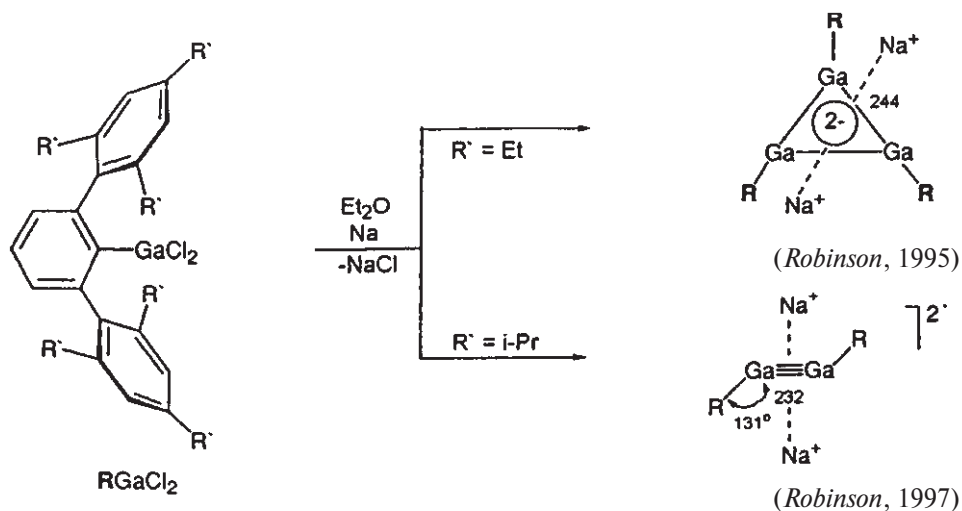


Так, при окислении тетраэдраэдрических кластеров $\text{E}_4(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_4$ под действием донорных халькогенов образуются гетерокубановые структуры (Uhl, 1998). Еще более необычной является реакция с донорными комплексами переходных металлов, такими как Ni(COD)_2 (Uhl, 1998, 1999). Полученные соединения $\text{Ni}[\text{EC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ($E = \text{Ga, In}$) являются аналогами Ni(CO)_4 , поскольку фрагмент $\text{EC}(\text{SiMe}_3)_3$ изолюбален CO . Акцепторную функцию лиганда в данном случае выполняют свободные p_x - и p_y -орбитали E . Кстати, таким же лигандом является AlCp^* в комплексе $(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*$ (Fischer, 1997). Короткие расстояния переходный металл–элемент в этих соединениях, а также результаты квантовохимических расчетов (DFT) указывают на более сильный π -акцепторный характер лигандов $:\text{E}-\text{R}$ по сравнению с CO (Frenking, 1999).

Природа кратных связей с участием частиц $:\text{E}-\text{R}$ до сих пор является предметом дискуссий, начало которым было положено с получением стерически экранированной молекулы $(\text{CO})_4\text{FeGaR}$, которую назвали «феррогаллин», подразумевая наличие тройной связи $\text{Fe}=\text{Ga}$ (Robinson, 1997):

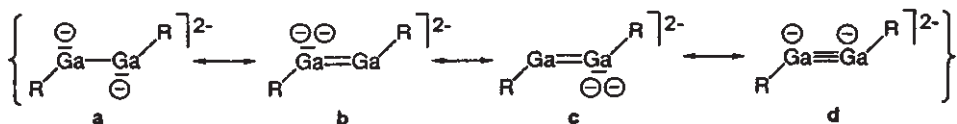


Однако, по версии Коттона (*Cotton, 1998*), в этой молекуле связь Fe—Ga одинарная. Френкин (*Frenking, 1999*) на основании квантовохимических расчетов показал, что такая связь образована «одинарной» сильнополярной σ -компонентой Ga—Fe и «кратной» π -компонентой Ga π —Fe. Но еще до возникновения этой дискуссии соединения галлия уже имели репутацию «несносных» среди специалистов по кратным связям элемент—элемент:



Циклотригаллан-дианион $[\text{R}_3\text{Ga}_3]^{2-}$ изоэлектронен циклопропенилий-катиону $[\text{R}_3\text{C}_3]^+$ (*Breslow, 1957*) и соответственно должен являться ароматическим соединением по правилам Хюккеля ($4n+2$ π -электронов, $n = 0$). Однако изучение его магнитных свойств показало, что это соединение не имеет ароматического кольцевого тока электронов.

В то время как для дианиона $[\text{R}_3\text{Ga}_3]^{2-}$ формальный порядок π -связи Ga—Ga принят равным $1/3$, название «дигаллин», указывающее на тройную связь между атомами галлия в дианионе $[\text{R}_2\text{Ga}_2]^{2-}$, вызывает сильные споры. Мнения дискутирующих сторон различаются в оценке вклада приведенных ниже резонансных структур в строение молекулы:



Согласно умеренной позиции Пауэра (*Power, 1997, 1999*), наиболее существенными являются структуры **b** и **c**. Действительно, квантовохимические расчеты (*Allen, 2000*) показали значительную локализацию электронной плотности на атомах галлия в $[\text{R}_2\text{Ga}_2]^{2-}$.

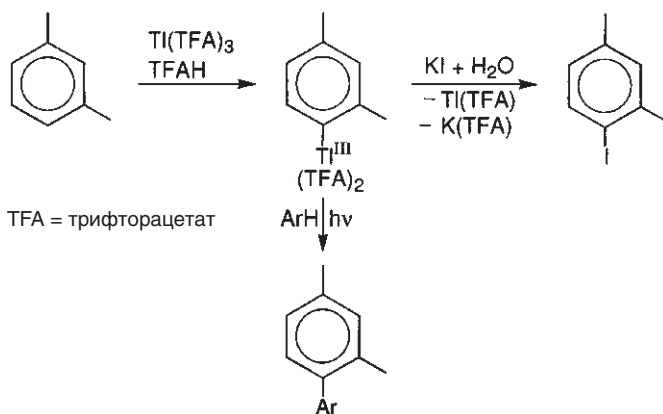
В заключение этой темы необходимо отметить, что корреляция между длиной связи, ее порядком и прочностью далеко не всегда тривиальна (*Klinkhamer, 1997*). Так, например, длины сильной одинарной и слабой тройной связи

могут быть сопоставимы. Поэтому определение порядка связи по структурным данным часто проблематично и приводит к конфликту моделей.

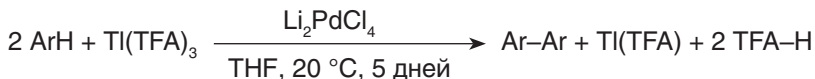
7.3.3. Соединения таллия в органическом синтезе

Применение таллия в органическом синтезе, разработанное группой Мак-Киллопа (*McKillop*, 1970), не получило заметного развития из-за высокой токсичности элемента. Для химии органических производных таллия характерны два аспекта: сильное увеличение реакционной способности при переходе от R_2TiX к R_3Ti и легкость перехода между степенями окисления Ti^{III} и Ti^I .

Наиболее важной областью применения таллия в органическом синтезе являются реакции C—C-сочетания. Один из первых примеров — получение несимметричных бисаренов, а также иодирование ароматических соединений в исключительно мягких условиях. Первой стадией реакции является **электрофильное ароматическое таллирование**, которое напоминает меркурирование (с. 76), однако протекает значительно более региоселективно (*Ryabov*, 1983).



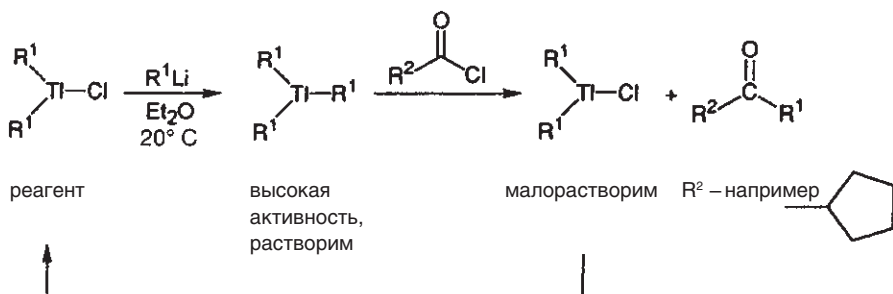
Фотохимически активируемое получение бисаренов протекает легко из-за малой энергии связи $\bar{D}(Ti-C) = 115 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Образование C—C-связи также может протекать при катализе солями Pd^{II} (*Ryabov*, 1983):



Этот метод является привлекательным из-за высокой селективности образования 4,4'-бисаренов.

Альтернативный метод синтеза кетонов из хлорангидридов карбоновых кислот был разработан на базе трис(алкил)таллиевых реагентов (*Marko*, 1990). Такой подход особенно удобен для получения разветвленных кетонов и может быть использован в присутствии различных функциональных групп — алкенов,

эфиров, кетонов. Образующийся R_2TiCl можно выделить и регенерировать, что делает процесс полукаталитическим по реагенту. Последнее свойство особенно ценно ввиду токсичности соединений таллия.



8 Элементоорганические соединения подгруппы углерода (группа 14)



Соединения, в которых углерод связан с одним из своих гомологов — кремнием, германием, оловом или свинцом, — образуют область элементоорганической химии, имеющую наибольшее практическое значение.

- Силиконовые материалы обладают уникальными свойствами.
- Оловоорганические соединения широко используются как реагенты в синтезе, стабилизаторы для пластиков и фунгициды для защиты растений.
- Органические производные свинца благодаря их применению в качестве антидетонационных добавок к топливу долгое время были наиболее востребованными элементоорганическими соединениями. В настоящее время объем их производства стремительно падает.

В научной литературе имеется бесчисленное множество работ, посвященных строению и реакционной способности соединений Si, Ge, Sn и Pb.

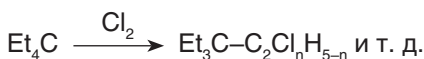
В целом можно выделить два важных отличия органических производных элементов подгруппы углерода от аналогичных производных подгруппы бора: **низкая полярность связи E—C** (где E = Si, Ge, Sn, Pb) и стабильная электронная **конфигурация октета** у центрального атома (в бинарных соединениях типа ER₄). В соответствии с этим ER₄ не проявляют никакой тенденции к образованию мостиковых 2e3c-связей. Их реакционная способность по отношению к нуклеофилам также заметно ниже. В отличие от соединений элементов соседних групп, например AlMe₃ и PMe₃, молекулы ER₄ обычно устойчивы к действию воды и, часто, воздуха (например, «мягкие элементоорганические соединения» SiMe₄, SnPh₄).

Ниже приведена сводная таблица, иллюстрирующая изменения свойств связи E—C в группе.

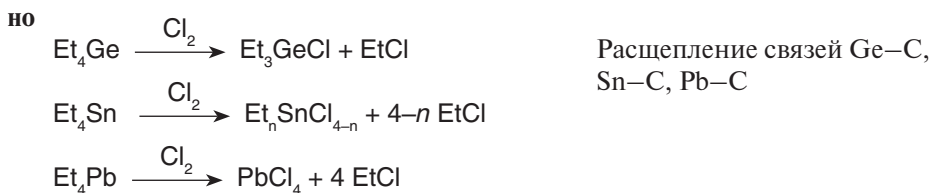
E	Термическая устойчивость	Энергия связи D(E—E), кДж/моль	Энергия связи D(C—E), кДж/моль	Длина связи d(C—E), пм	Электроотрицательность EN (по Оллреду), эВ	Полярность связи C ^{δ-} —E ^{δ+}
C		348	348	154	2.50	
Si		226	301	188	1.74	
Ge		163	255	195	2.02	
Sn		146	225	217	1.72	
Pb		100	130	224	1.55	

Энергии связей приведены по данным J. Emsley, The Elements, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1991. [Есть русский перевод: Эмсли Дж. Элементы, М.: Мир, 1993.]

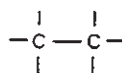
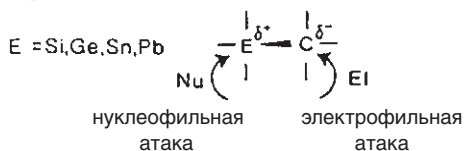
Такие изменения свойств определяют поведение соединений Si, Ge, Sn, Pb в реакциях **гомолитического типа**:



Замещение атомов водорода, связи C—C и C—Si сохраняются



и гетеролитического типа:

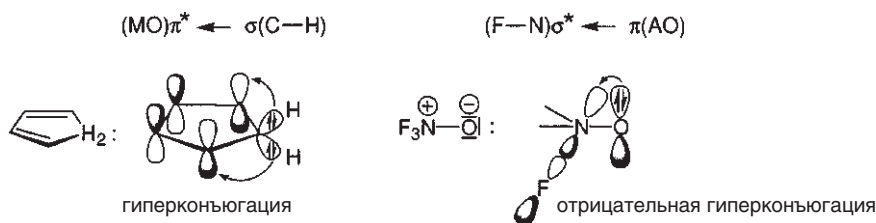


Наличие орбиталей НСМО с низкой энергией на атоме Е благоприятствует **ассоциативному механизму (А или I_A)** замещения, через переходное состояние с координационным числом элемента 5. Пример: гидролиз R_3SiCl .

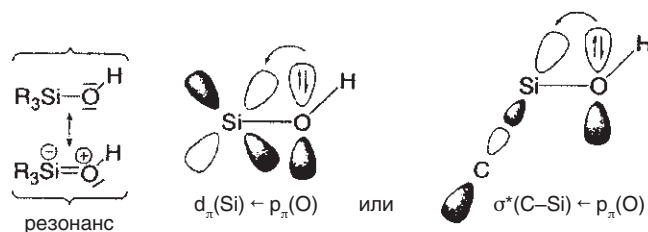
Отсутствие орбиталей НСМО с низкой энергией делает ассоциативный механизм замещения при насыщенном атоме углерода невыгодным. Пример: стабильность R_3CCl в условиях $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения.

Какие именно акцепторные орбитали элементов Si, Ge, Sn, Pb участвуют в образовании дополнительных связей? Этот вопрос имеет отношение не только к механизму реакций замещения, но и к природе кратных связей $\text{R}_3\text{Si}-\text{X}: \leftrightarrow \text{R}_3\text{Si}=\text{X}^+$, а также гипервалентных соединений $[\text{SiX}_6]^{2-}$.

Традиционно считалось, что 3d-орбитали атома кремния участвуют в гибридизации (sp^3d и sp^3d^2). Однако более поздние исследования показали, что d-орбитали кремния лежат слишком высоко по энергии и не вносят существенного вклада. Альтернативой является концепция **отрицательной гиперконъюгации** (Reed, 1990), которую можно проиллюстрировать при сравнении молекулы цикlopentadiена и трифтораминооксида:



В случае «кратных» связей SiO в силанолах и силоксанах в качестве акцепторов электронов могут выступать антисвязывающие орбитали $\sigma^*(\text{Si}-\text{C})$. Например, структуру силанола можно представить следующим образом:

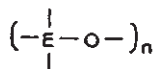
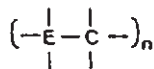
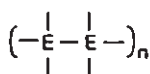


Частичный π -характер связи SiO объясняет более высокую кислотность силанолов по сравнению с обычными спиртами.

Кроме наличия подходящих акцепторных орбиталей повышенная реакционная способность соединений Si, Ge, Sn и Pb объясняется увеличением размеров атомов и полярности связи $C^{\delta-}-E^{\delta+}$. Последовательное замещение R на электроотрицательные группы X увеличивает электрофильность элемента в соединениях R_nEX_{4-n} . Так, $SnMe_4$ устойчив к действию воды и не образует «ат»-комплексов типа $[SnMe_6]^{2-}$. Напротив, $SnCl_4$ быстро гидролизует, а ион $[SnCl_6]^{2-}$ легко доступен.

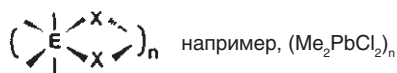
Характерные отличия можно заметить и в способе **образования ассоциатов**:

C, Si, (Ge)



E сохраняет
координационное число 4

(Ge), Sn, Pb



E увеличивает
координационное число до 5 или 6

Гипервалентность (увеличение координационного числа >4 для непереходных элементов или, в более общем виде, нарушение правила октета) не обязательно связана с участием в связывании nd -орбиталей центрального атома. Строение таких соединений можно объяснить на основании трехцентровых взаимодействий, например трех $4e3c$ -связей $X(\sigma)-E(p)-X(\sigma)$ в октаэдрических комплексах EX_6 (Rundle, 1963). Необходимость использования d -орбиталей (базисных функций) в квантовохимических расчетах как гипервалентных, так и «обычных» соединений непереходных элементов объясняется тем, что они позволяют учесть поляризацию электронов (Gilheany, 1994).

8.1. Органические соединения кремния

8.1.1. Соединения кремния с координационным числом 4

Синтез

Благодаря крупнотоннажному промышленному производству многие простейшие кремнийорганические соединения коммерчески доступны и их синтез в лабораторных условиях не требуется. В индустрии для получения алкилхлорсиланов используется **прямой синтез** (процесс Рохова—Мюллера) на основе сплава Si/Cu:



Менее распространенные силаны синтезируют **реакцией метатезиса**:



или **гидросилилирования — процесс Шпайера** (*Speier*, 1979):



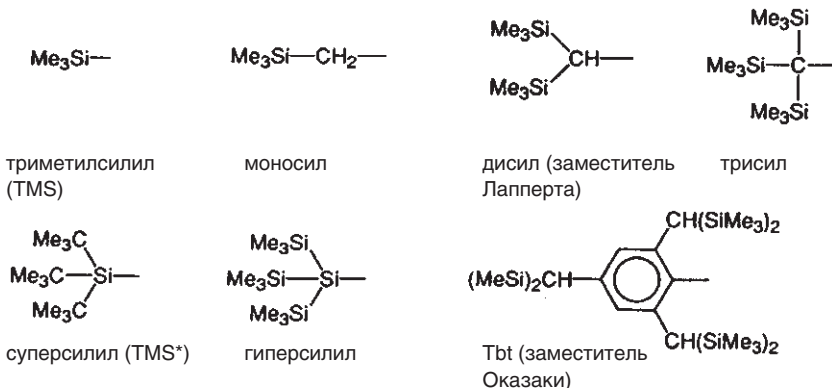
Гидросилилирование протекает **против правила Марковникова** и инициируется УФ-облучением, комплексами переходных металлов (например, H_2PtCl_6), основаниями Льюиса или радикальными частицами (разд. 18.3.4). Механизм гидросилилирования аналогичен гидрированию алкенов. Полиены присоединяют силаны регио- и стереоселективно. В случае использования в качестве катализаторов хиральных комплексов металлов можно провести также энантиоселективное гидросилилирование прохиральных алкенов.

Арилсиланы можно также получить с использованием **циклизации по Фольгардту** (с. 393) из силалалкинов.

Свойства и реакционная способность

Объемистые силильные группы

Синтез новых соединений элементов в низкокоординационном состоянии, молекул с необычной геометрией или энергетически невыгодными кратными связями требует использования объемистых заместителей, которые блокируют нежелательные реакции. Кремнийсодержащие группы оказались особенно удобными для этой цели. Ниже приведен краткий перечень таких групп с соответствующими тривиальными названиями (*Wiberg*, 1997):

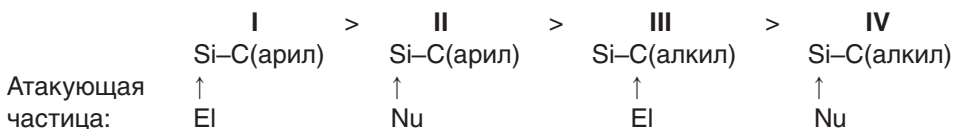


Преимуществом суперсилильной группы является высокая химическая инертность, обусловленная отсутствием фрагментов Me_3Si , которые могут претерпевать миграцию. То же относится к «мегасилильной» группе (суперсилил) $_2(\text{Me})\text{Si}-$.

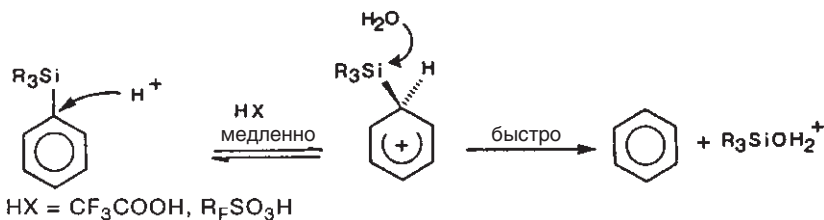
Реакции, протекающие с разрывом связи Si—C

Связи C—C и Si—C весьма похожи с энергетической точки зрения ($D(\text{C—C}) = 348$ кДж/моль и $D(\text{Si—C}) = 301$ кДж/моль). Поэтому в целом органосиланы термически устойчивы: **гомолитическое расщепление** тетраметилсилана начинается только при 700 °C, а тетрафенилсилан можно перегнать без разложения при 430 °C. Из-за низкой полярности связи Si—C ее **гетеролитический разрыв** также протекает с трудом. Реакции такого типа требуют жестких условий, которые тщательно подбираются в каждом конкретном случае. Поскольку расщепление протекает с формальным образованием R_3Si^+ , склонность к гетеролитическим реакциям силанов типа $\text{R}_3\text{SiR}'$ коррелирует с CH -кислотностью углеводорода $\text{R}'\text{H}$ (например, силилацетилены $\text{R}_3\text{Si—CCR}'$ разлагаются легко).

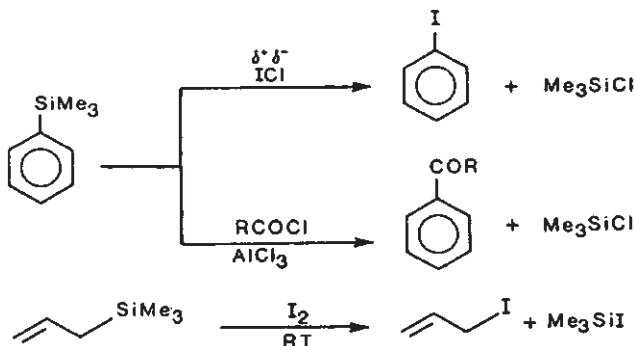
Гетеролитический разрыв связи Si—C можно, в принципе, инициировать четырьмя способами, различающимися природой атакующей частицы (электрофил Ei или нуклеофил Nu) и центром атаки (Si или C). Сравнение эффективности этих методов в общем виде затруднено, поскольку заместители у атомов кремния и углерода могут иметь существенное влияние на процесс. Тем не менее, используя накопленные экспериментальные данные, можно провести следующую градацию **скорости расщепления связи Si—C**:



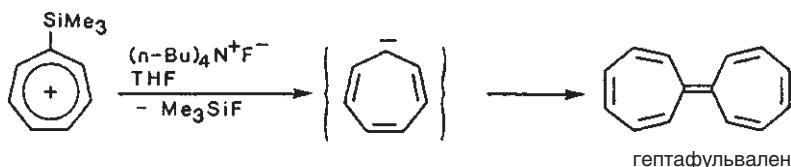
- I. Расщепление связи Si—C происходит наиболее легко в **арилсиланах** и родственных соединениях при **электрофильной атаке атома углерода**. Например:



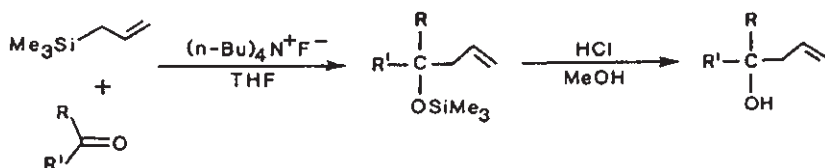
Механизм этого **протодесилилирования** аналогичен электрофильному ароматическому замещению (Eaborn, 1975), но протекает в 10^4 раз быстрее, чем обмен протона в обычных аренах. Можно привести и другие примеры расщепления Si—C-связи под действием электрофилов:



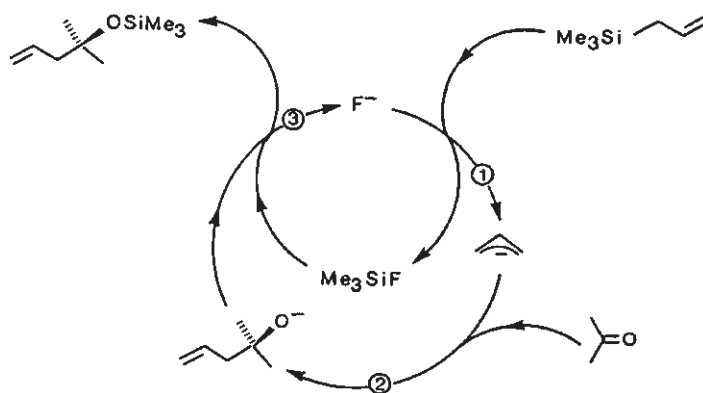
- II. Расщепление Si—C-связи, инициируемое **нуклеофильной атакой на атом кремния**, протекает не так легко. Однако этот способ приобрел существенное значение, так как он позволяет генерировать карбены и карбанионы, избегая сильноосновных или восстанавливающих реагентов. Наилучшим нуклеофилом является фторид-ион, который имеет исключительно высокое сродство к кремнию $D(\text{Si}-\text{F}) = 565$ кДж/моль (самая прочная одинарная связь). Источником F^- , как правило, является $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ (Kuwajima, 1976) или $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{HF}_2^-$ (DiMagno, 2005). *Пример*



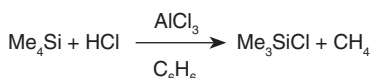
Кроме стехиометрического применения каталитические количества $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ активируют реакции, протекающие через разрыв связи Si—C. В приведенном примере аллил-анион, генерируемый из аллилсилана, используется для синтеза гомоаллильных спиртов (Sakurai, 1978):



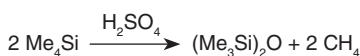
Необходимость лишь каталитических количеств фторид-иона объясняется его регенерацией на стадии ③:



- III. Для расщепления связи Si—C в алкилсиланах при **электрофильной атаке на алифатический атом углерода** требуются сильные кислоты Льюиса:



Медленное расщепление также протекает при действии концентрированной серной кислоты:



IV. **Нуклеофильная атака атома кремния** в алифатических соединениях протекает медленно и наблюдается только при использовании очень сильных нуклеофилов в апротонных средах:

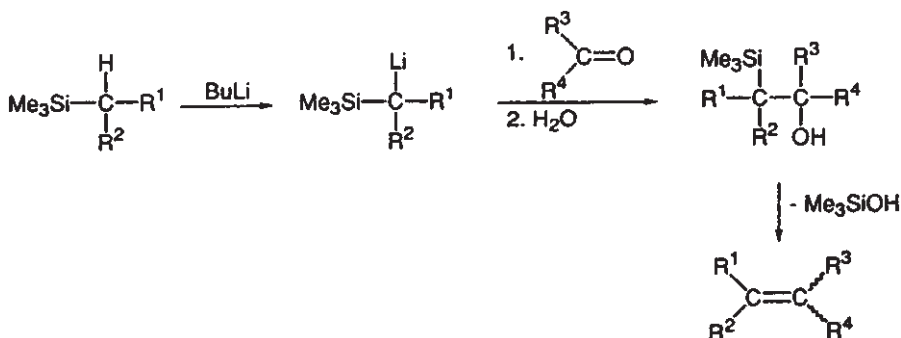


Конкурирующей реакцией является депротонирование алкилсиланов, поскольку силильная группа стабилизирует α -карбанионный центр:



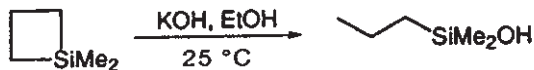
Такое $\text{Si}(\text{d}\pi)-\text{C}(\text{p}\pi)$ -взаимодействие не нарушает правила «кратных связей». Современные данные свидетельствуют, что свободная σ^* -орбиталь связи $\text{Si}-\text{R}$ вносит больший вклад в стабилизацию карбаниона, чем 3d -орбитали кремния (с. 130).

Повышенная CH -кислотность α -атома углерода позволяет проводить **олефинирование по Петерсену** (Petersen, 1968) — аналог реакции Виттига:

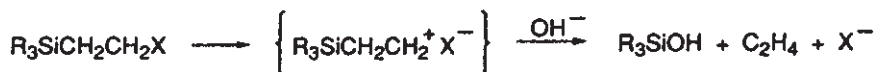


К сожалению, стереоселективность этой реакции, как правило, низка из-за равновероятного образования двух β -гидроксиланов.

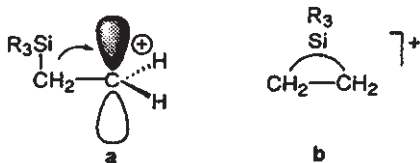
Процесс десилилирования протекает значительно быстрее, если он сопровождается уменьшением напряжения цикла:



или элиминированием хорошей уходящей группы в β -положении:

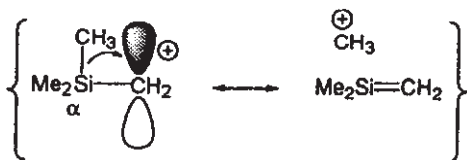


Реакция второго типа была обнаружена достаточно давно (Ushakov, 1937) и широко используется в химии кремнийорганических соединений, что способствовало возникновению термина « **β -эффект**». При элиминировании (по механизму E1) β -эффектом называется стабилизация интермедиата за счет взаимодействия между легкополяризуемой связью $\text{Si}-\text{C}$ и свободной p -орбиталью карбокатиона:



Два возможных механизма стабилизации — гиперконъюгация (**a**) и образование трехчленного цикла C_2Si с $2e3c$ -связью (**b**) — мало отличаются по энергии. В зависимости от природы R стабилизация переходного состояния за счет $\beta-C-Si$ -связи может возрастать на 100 кДж/моль по сравнению с $\beta-C-H$ (Lambert, 1999). В результате замещение в β -положении к силильной группе ускоряется в $\leq 10^{12}$ раз. β -Эффект заместителей R_3E увеличивается в ряду $E = Si < Ge < Sn < Pb$. Аналогичный ряд наблюдается и для сравнительно слабого γ -эффекта.

Напротив, наличие силильной группы в α -положении замедляет реакции замещения, поскольку гиперконъюгация в этом случае будет приводить к образованию энергетически невыгодной кратной связи $Si(p_\pi)=C(p_\pi)$ (ср. с. 145):



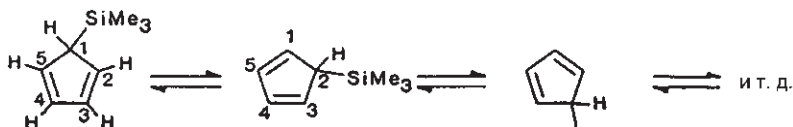
Практическое применение β -эффекта можно продемонстрировать на примере реагента Alsol® — $(PhCH_2O)_2MeSiCH_2CH_2Cl$, при гидролизе которого высвобождается этилен, ускоряющий созревание бананов (Schaller, 1999).

Последовательное расщепление и образование связи $Si-C$ приводит к динамической структуре (триметилсилил)циклопентадиена, которая проявляется в его спектре ЯМР (Fritz, 1965):

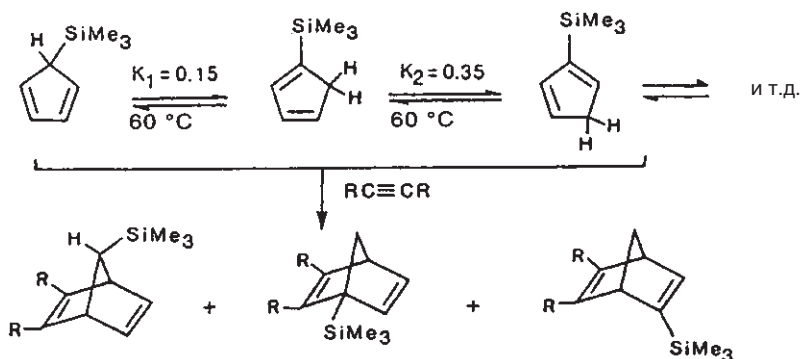
$$Me_3SiCl + NaC_5H_5 \longrightarrow Me_3Si(\eta^1-C_5H_5) + NaCl$$

$\delta(^{\circ}H)$	CH_3	H_1	$H_{2,5}$	$H_{3,4}$
$-30^{\circ}C$	0.2	3.31	6.44	6.55
$+120^{\circ}C$	0.2		5.75	

Анализ этих данных позволяет подтвердить металлтропный 1,2-силильный сдвиг ($k(30^{\circ}C) = 10^3 \text{ c}^{-1}$, $E_a = 55 \text{ кДж/моль}$), приводящий к структурной флуктуации молекулы:



Помимо этого в молекуле происходит значительно более медленный 1,2-протонный сдвиг (относительная скорость 10^{-6}), приводящий к образованию равновесной смеси (триметилсилил)циклопентадиенов, состав которой можно определить по продуктам реакции Дильса–Альдера (Ashe, 1970):

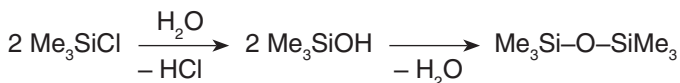


Реакции, протекающие без разрыва связи Si—C

Благодаря сравнительной инертности Si—C-связи группы R_3Si и R_2Si часто не затрагиваются в различных реакциях и играют роль «наблюдателя». Это определяет их широкое использование в качестве защитных групп в органической химии. В остальном реакции кремнийорганических галогенидов, гидроксидов, алкоксидов и амидов напоминают реакции аналогичных неорганических соединений, поэтому мы рассмотрим их очень кратко. Исключение составляет промышленно важный процесс **гидролиза алкилхлорсиланов**, на котором мы остановимся подробно.

Силанолы, силоксаны и силиконы

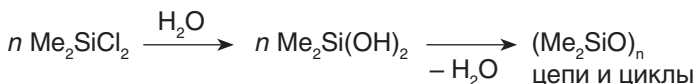
Алкилхлорсиланы R_nSiCl_{4-n} легко гидролизуются с образованием соответствующих силанолов $R_nSi(OH)_{4-n}$, которые, как и кремниевая кислота $Si(OH)_4$, отщепляют воду и олигомеризуются. В простейшем случае триметилхлорсилан превращается в гексаметилдисилоксан:



Движущей силой гидролиза является высокая энергия связи Si—O (для сравнения $\bar{D}(\text{Si—Cl}) = 381$, $\bar{D}(\text{Si—O}) = 452$ кДж/моль).

Направление **олигомеризации** определяется стерическим окружением атома кремния. Силанолы с небольшими заместителями, например Me_3SiOH , конденсируются настолько быстро, что при их синтезе (гидролизом Me_3SiCl) необходимо постоянное присутствие оснований типа пиридина, связывающих выделяющийся HCl, который может катализировать олигомеризацию. Такие предосторожности необязательны, если хлорсилан имеет объемистые заместители.

Гидролиз бифункциональных силанов типа Me_2SiCl_2 приводит к более сложным продуктам:



Образование полисилоксановых цепей и циклов $(R_2SiO)_n$ (полисиликокетонов, «силиконов») в отличие от образования мономерных кетонов R_2CO в аналогичной реакции дихлоралканов отражает невыгодность кратной $p_\pi-p_\pi$ -связи $R_2Si=O$.

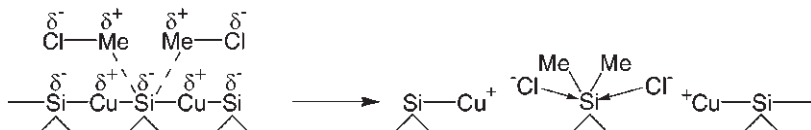
Силиконовые масла были впервые получены Ладенбургом (*Laudenburg*, 1872), а первые работы по исследованию их свойств осуществил Киппинг (*Kipping*, 1901). Однако масштабное производство силиконов как материалов с уникальными свойствами было запущено только после изучения принципов полимеризации (*Штаудингер*) и разработки рационального метода синтеза мономеров (*Рохов* и *Мюллер*).

Промышленное получение мономеров



Образование смеси продуктов является скорее преимуществом, чем недостатком: после разделения с помощью дистилляции эти хлорсиланы превращаются в силиконы с различными свойствами. Помимо меди (5–10%, которую добавляют в виде Cu_2O) в сплаве с кремнием используют 0,1–1% других металлов, например Ca, Mg, Zn или Al. Это позволяет до некоторой степени управлять составом смеси Me_nSiCl_{4-n} . Добавление сверхмалых количеств (0,001–0,005%) As, Sb или Bi ускоряет реакцию.

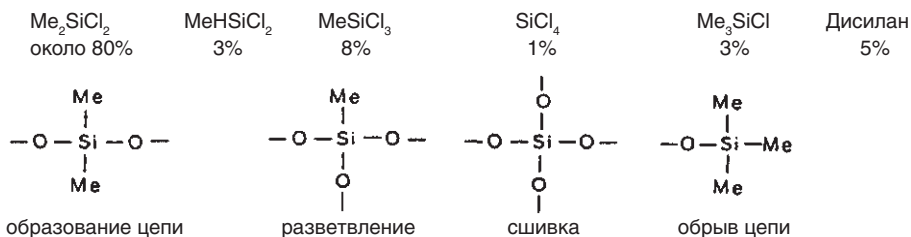
Общий механизм процесса прямого синтеза по Рохову–Мюллеру можно представить как поляризацию кремния (стремление к образованию силицида меди, фазы $\eta-Cu_3Si$, *Falconer*, 1985), которая облегчает электрофильную атаку на него:



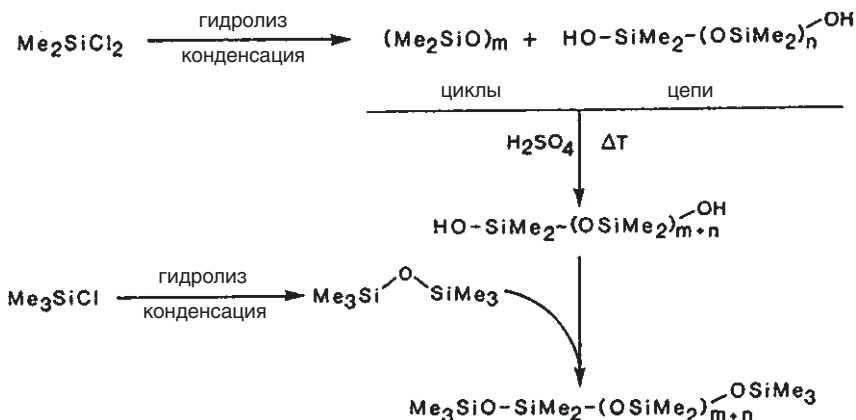
Недавние исследования указывают на образование силиленов R_2Si на поверхности кремния в прямом процессе (*Ono*, 1997).

Альтернативный механизм предполагает, что поверхность кремния окисляется под действием $CuCl$, образовавшегося из Cu и CH_3Cl . Эта версия согласуется с необходимостью использовать и Cu, и CuO для катализа (*Falconer*, 1994). Кроме того, возможно, что в реакции образуется интермедиат CH_3Cu , который разлагается на поверхности с образованием Cu и радикала $CH_3\cdot$, реагирующего с кремнием. Гетерогенная природа и большое количество компонентов, участвующих в процессе Рохова–Мюллера, делают изучение механизма чрезвычайно сложным.

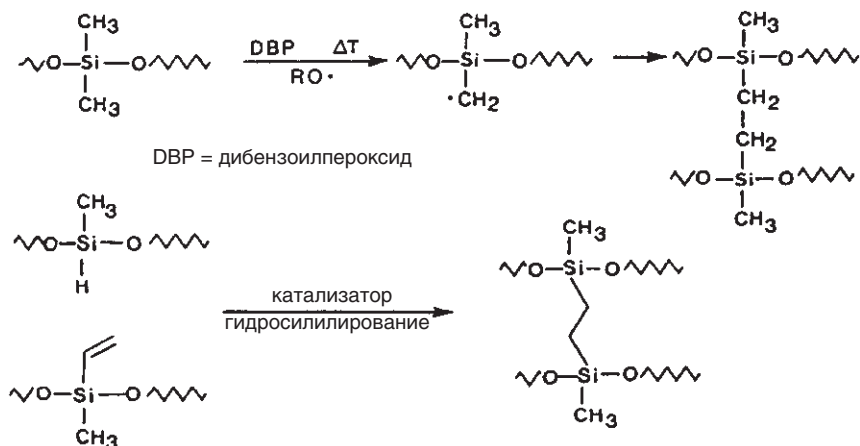
Прямой синтез дает смесь Me_nSiCl_{4-n} , в которой преимущественным компонентом является Me_2SiCl_2 (объем производства 1,4 млн т в год). Однако побочные продукты также играют важную роль в поликонденсации:



Промышленное производство силиконов включает гидролиз алкилхлорсиланов и дальнейшую термическую обработку в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 , часто с добавлением сшивающих агентов. Условия обработки определяют длину цепи.



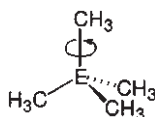
Финальную сшивку цепей можно провести несколькими способами:



В зависимости от структуры силоксанового скелета можно получить масла, эластомеры или резины. Благодаря своим исключительным свойствам силиконы используются практически во всех областях современных технологий. Их преимуществами являются высокая термическая стабильность, слабое измене-

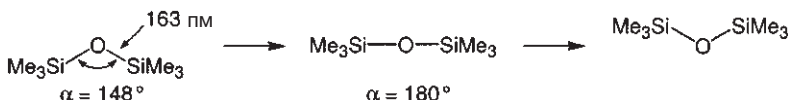
ние вязкости с температурой, низкая диэлектрическая проницаемость, водоотталкивающие свойства и физиологическая безопасность (позволяющая, в частности, использование в пластической хирургии). Последнее утверждение, однако, в настоящее время подвергается сомнению.

Исключительные свойства силиконовых материалов можно объяснить природой **силоксановой связи Si—O—Si**. Высокая подвижность цепи $(-\text{SiMe}_2-\text{O}-)_n$ свидетельствует о низком конформационном барьере. Это подтверждается данными о барьере вращения вокруг оси E—C в соединениях типа $\text{E}(\text{CH}_3)_4$:



E:	C	Si	Ge	Sn	Pb
Барьер вращения	18	7	1.5	0	0 кДж/моль
$d(\text{E}-\text{C})$	154	188	194	216	230 пм

Подвижность также проявляется в низкой энергии деформационных колебаний фрагмента Si—O—Si:



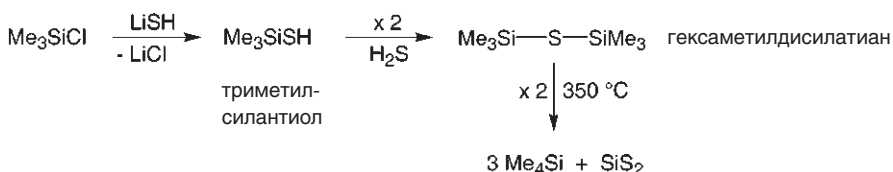
Кривая потенциальной энергии для такого колебания представляет собой практически горизонтальную линию в пределах $140^\circ < \alpha < 220^\circ$ с линейным переходным состоянием ($\alpha = 180^\circ$), лежащим лишь на 1 кДж/моль выше основного плато. В связи с этим интересно упомянуть, что для $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiPh}_3$ линейная конформация является глобальным минимумом. Устойчивость состояния с $\alpha = 180^\circ$ объясняется увеличением вторичных взаимодействий $\text{O}(\text{p}_\pi)-\text{Si}(\text{d}_\pi)$ и $\text{O}(\text{p}_\pi)-\text{Si}-\text{C}(\sigma^*)$ (Jorgensen, 1990).

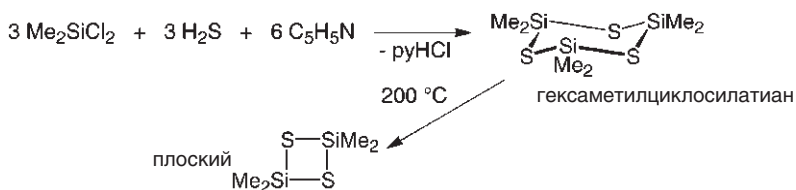
Низкий температурный коэффициент вязкости делает силиконовые масла хорошими смазочными материалами даже в экстремальных условиях. Это свойство возникает, по-видимому, как сочетание двух разнонаправленных эффектов. При низкой температуре силоксановые цепи образуют спирали, которые стабилизированы внутримолекулярными взаимодействиями. При повышенных температурах спирали распрямляются, при этом классическое уменьшение вязкости с температурой компенсируется увеличением межмолекулярных взаимодействий между цепями.

Поверхностные эффекты силиконов обусловлены полярной природой фрагментов Si—O—Si и гидрофобностью алкильных групп. Эти свойства делают силиконы ценными материалами для пропитки текстиля и смазки форм при производстве шин.

Другие соединения с фрагментами $-\text{R}_2\text{Si}-\text{E}-$ (E = S, N)

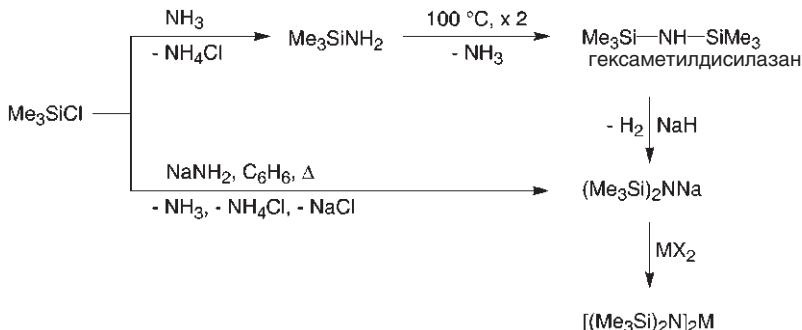
Помимо силоксанов известно множество других циклических и полимерных соединений, содержащих фрагмент $-\text{R}_2\text{Si}-$ в сочетании с непереходными элементами. Однако, поскольку свойства таких производных, как правило, не связаны с их элементоорганической природой, приведем лишь несколько примеров:



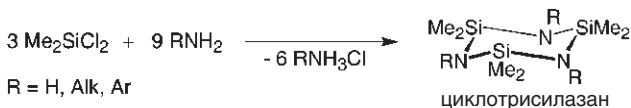


Связи Si—S в этих молекулах весьма стабильны термически, однако в отличие от связей Si—O легко гидролизуются.

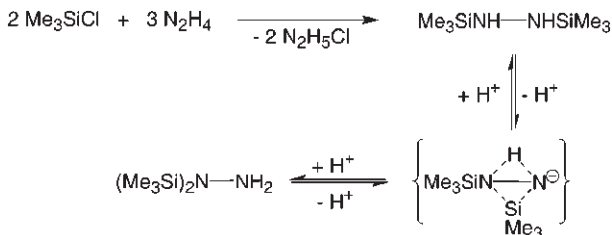
Особенно обширной является химия **элементоорганических соединений кремний—азот**. По сравнению с силоксанами основными особенностями соединений $(-\text{R}_2\text{Si}-\text{NR}-)_x$ является предпочтительность циклической структуры и легкость гидролиза связи Si—N.



Объемистый **гексаметилдисилазид-анион** $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ часто используется для стабилизации элементов в низкокоординированном состоянии. Так, атом кобальта в $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Co}$ имеет необычное КЧ 2, причем низкая температура плавления этого соединения (73°C) указывает на молекулярный тип решетки. Линейные **полисилазаны** $(-\text{R}_2\text{Si}-\text{NR}-)_n$ труднодоступны, циклические органиосилазаны более устойчивы, особенно шестичленные циклы.



Силильные производные гидразина претерпевают неожиданные перегруппировки: хотя 1,2-бис(триметилсилил)гидразин по стерическим причинам является наиболее устойчивым изомером, при катализе основаниями он претерпевает **диотропную перегруппировку** с образованием равновесной смеси 1,1- и 1,2-производных (West, 1969):



Такое стремление к миграциям является типичным для R_3Si -групп. Общий термин **силатропия** обозначает тенденцию силильной группы мигрировать к атому, несущему максимальный отрицательный заряд.

8.1.2. Соединения кремния с координационными числами 3, 2, 1 и продукты их превращений

Этот раздел посвящен следующим классам соединений:

R_2Si силилен	$R_2C=SiR_2$ силен	$R_2Si=SiR_2$ дисилен	R_3Si^- силил-анион
RSi силилин	$RC\equiv SiR$ силин	$RSi\equiv SiR$ дисилин	R_3Si^\cdot силил-радикал
			R_3Si^+ силил-катион

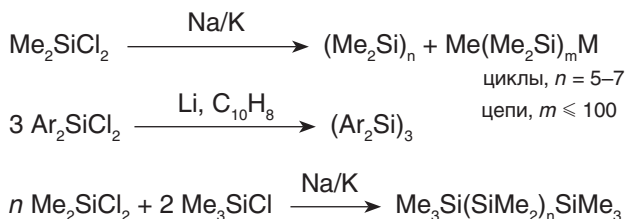
Кроме того, будут рассмотрены родственные соединения с более высокими координационными числами кремния, такие как полисилилены, карбосиланы и аддукты оснований Льюиса с силил-катионами.

Частицы R_2E представляют собой аналоги карбена R_2C . Поскольку они содержат атом элемента в степени окисления E^{II} , их стабильность возрастает в ряду $Si < Ge < Sn < Pb$. Как правило, такие производные являются короткоживущими интермедиатами, которые можно зафиксировать в виде мономеров только в особых условиях. Идентификация интермедиатов производится либо на основании анализа продуктов олигомеризации, либо с помощью спектральных исследований частиц, изолированных в инертной матрице.

R_2C метилен	R_2Si силилен	R_2Ge гермилен	R_2Sn станнилен	R_2Pb плюмбилен
-------------------	--------------------	---------------------	----------------------	----------------------

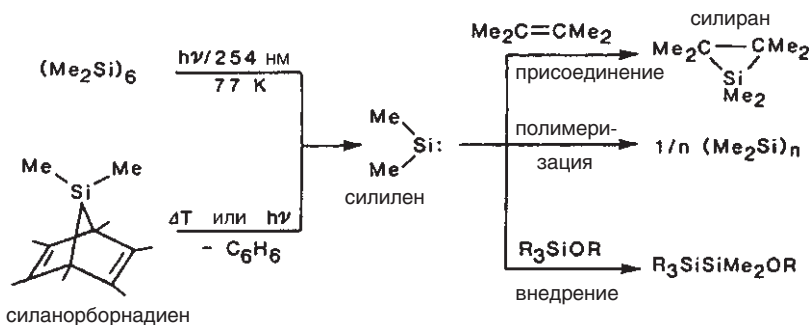
Силилены и полисилилены (полисиланы)

Дегалогенирование R_2SiX_2 приводит к **полисиланам** через промежуточное образование силиленов. Степень полимеризации и соотношение линейных и циклических продуктов определяются условиями реакции. *Например:*



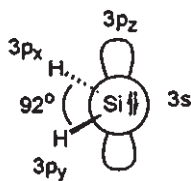
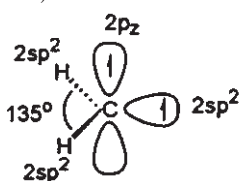
Бóльшие группы R увеличивают растворимость олигомеров в органических средах.

Силилены можно также генерировать из циклических силанов и идентифицировать по продуктам последующих превращений (*Kumada*, 1981):



В этом контексте, интересно сравнить электронное строение, спиновое состояние и реакционную способность карбенов и их гомологов. Экспериментально наблюдаемым основным состоянием для Me_2C является триплетное (два неспаренных электрона), а для Me_2Si , Me_2Ge и Me_2Sn — синглетное (электроны спарены). В соответствии с этим валентный угол в CH_2 составляет приблизительно 135° (ЭПР), а в SiH_2 — только 92° (ИК, КР, УФ-спектроскопия). Принципиальное различие в пространственном и электронном строении CH_2 и SiH_2 можно объяснить различной гибридизацией центрального атома. В молекуле SiH_2 для образования связей Si-H используются орбитали $\text{Si}(3p_x)$ и $\text{Si}(3p_y)$; оставшиеся два электрона занимают низколежащую $\text{Si}(3s)$ -орбиталь, в то время как $\text{Si}(3p_z)$ остается свободной. С другой стороны, в частице CH_2 связи C-H образованы, по-видимому, за счет двух гибридных орбиталей, поскольку угол H-C-H (135°) находится между 120° (sp^2 -гибридизация) и 180° (sp -гибридизация), а две оставшиеся гибридные орбитали $\text{C}(2s, 2p)$ заняты неспаренными электронами.

Более фундаментальной причиной различия CH_2 и SiH_2 является, вероятно, увеличение разности энергий ns - и np -орбиталей с увеличением атомного номера, что делает участие s -электронов тяжелых элементов в гибридизации невыгодным (предельный случай — «инертная пара s -электронов» Tl^+ , Pb^{2+}).



Упрощенное представление структуры и граничных орбиталей (ВЗМО, НСМО) метилена и силилена.

Согласно квантовохимическим расчетам (Schleyer, 1986) энергетическая щель ВЗМО—НСМО для CH_2 и SiH_2 равна соответственно 113 и 216 кДж/моль. Таким образом, силилен находится преимущественно в синглетном состоянии, потому что его ВЗМО/НСМО-барьер выше, чем энергия спаривания электронов. Для более детального рассмотрения структур ER_2 необходимо учитывать электронные и стерические эффекты заместителей R .

Уникальным «силиленом» является декаметилсиликоцен $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Si}$ (Jutzi, 1989):



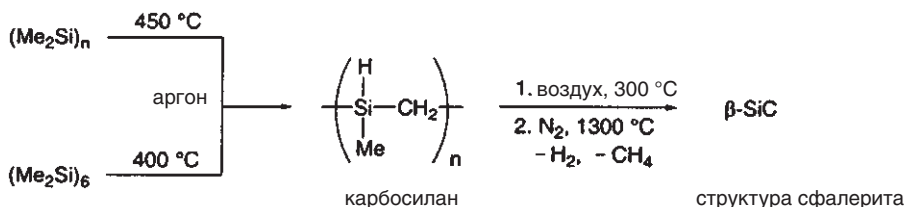
Это термически устойчивое, но чувствительное к воздуху соединение имеет аксиальную симметрию металлоцена. Однако помимо линейной структуры в кристаллической ячейке находится ее аналог со скошенной структурой, в которой кольца C_5Me_5 непараллельны друг другу и угол Cp-Si-Cp меньше 180° .

Циклические полисиланы $(R_2Si)_n$ имеют неплоскую конформацию с одним ($n = 4, 5$) или двумя ($n = 6$) сгибами. **Электронные свойства** полисиланов достаточно необычны:

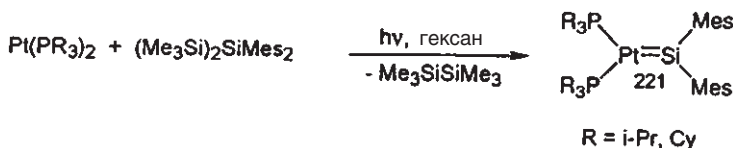
- В УФ-спектрах алканов поглощение наблюдается только при $\lambda < 160$ нм, в то время как полисиланы поглощают уже при $\lambda < 350$ нм (Gilman, 1964).
- В отличие от циклоалканов циклосиланы $(R_2Si)_n$ ($n = 3-6$) можно окислить или восстановить до анион-радикалов и катион-радикалов соответственно. Строение этих частиц было изучено с помощью ЭПР-спектроскопии (Bock, 1979).
- При допировании с помощью AsF_5 полисиланы становятся сверхпроводниками (West, 1986).

Благодаря близкой энергии орбиталей $C(2s)$ и $C(2p)$ атомы углерода в алканах имеют практически идеальную sp^3 -гибридизацию и образуют локализованные $2e2c$ -связи. Однако для кремния тенденция $Si(3s)$ и $Si(3p)$ к формированию гибридных орбиталей проявляется значительно меньше. Это приводит к значительному вкладу в структуру полисиланов многоцентровых связей на основе нескольких $Si(3p)$ -орбиталей. В очень упрощенном представлении можно сказать, что цепи полисиланов имеют одномерную связь металлического характера, что объясняет упомянутые выше экспериментальные наблюдения (Schoeller, 1987).

Полисиланы имеют заметное практическое значение (West, 1986). Например, они используются в качестве фотоинициаторов при получении поливинилов и устойчивых к кислороду фоточувствительных лаков для литографии. Кроме того, они подходят для производства **керамических волокон β -карбида кремния**. Сначала «пре-керамические» полисиланы (с молекулярной массой ~ 8000) вытягивают из расплава в нити. Последующая двухстадийная термическая обработка превращает их в β -SiC — материал с чрезвычайно большим сопротивлением к разрыву (Yajima, 1975):

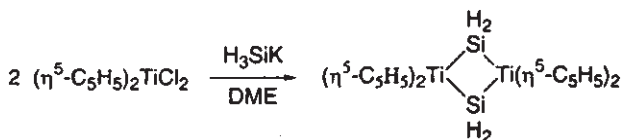


Помимо реакций присоединения, полимеризации и внедрения силаны также могут взаимодействовать с переходными металлами с образованием комплексов. Такие соединения кремния с координационным числом 3 чрезвычайно редки, хотя химия карбеновых комплексов $R_2C=M$ исследована очень широко (разд. 14.2) и аналогичные производные $R_2E=M$ ($E = Ge, Sn, Pb$) также известны. В большинстве случаев силановые комплексы присоединяют донорную молекулу, дополняя координационное число кремния до 4. Первое соединение типа $L_nM=SiR_2$ было получено только в 1998 г. (Tilley, 1998).



Связь Pt=Si в этом комплексе — самая короткая из известных на сегодняшний день, однако одинарная связь Pt—Si лишь на 6% длиннее. Алкоголиз комплекса дает $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ и силосан $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR})\text{H}$.

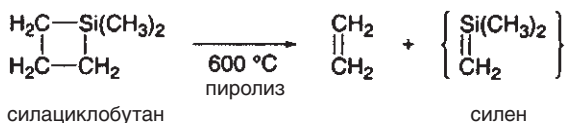
Соединение с мостиковыми силиленовыми лигандами было получено в результате неожиданной реакции (*Weiss*, 1973):



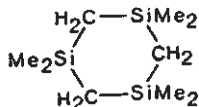
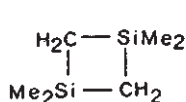
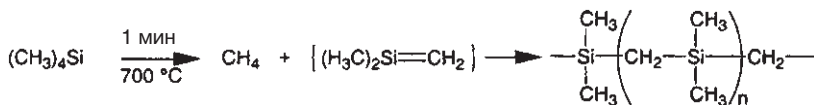
Такие μ -силиленовые лиганды логичнее рассматривать как дважды металлированные силаны, поскольку атом кремния в них имеет КЧ 4. Это также объясняет, почему комплексы $\mu\text{-R}_2\text{Si}$ легко доступны в отличие от производных терминальных силиленов.

Молекулы с двойной $p_\pi\text{--}p_\pi$ -связью $\text{Si}=\text{E}$

Множество исключений из **правила двойных связей** («элементы третьего и последующих периодов не образуют кратных $p_\pi\text{--}p_\pi$ -связей») подтолкнули исследователей к синтезу молекул с двойными связями $\text{Si}=\text{C}$ (силены) и $\text{Si}=\text{Si}$ (дисилены). Изначально производные силенов были изолированы в качестве реакционноспособных частиц в аргоновой матрице при 10 К и охарактеризованы спектроскопическими методами (*Guselnikov*, 1967):

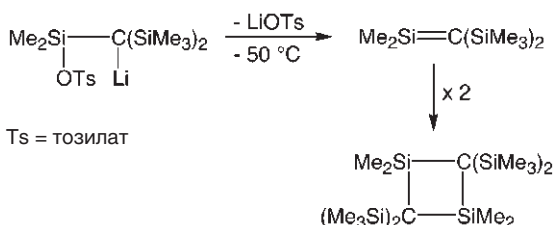


Пиролиз Me_4Si приводит к многокомпонентной смеси **карбосиланов** (доля циклических карбосиланов составляет примерно 15%) предположительно через промежуточное образование диметилсилилена (*Fritz*, 1987):

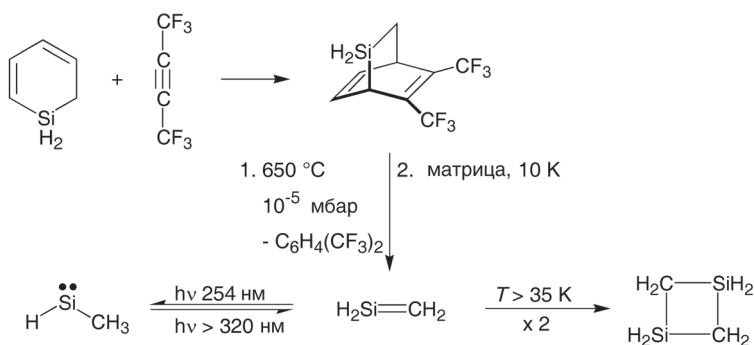


циклические
карбосиланы

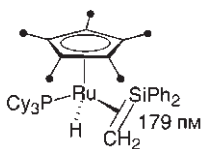
Силены также образуются при элиминировании солей и мгновенно димеризуются в 1,3-дсилациклобутаны (циклокарбосиланы) (*Wiberg*, 1977):



Удобный метод генерирования незамещенных и частично замещенных силенов — ретро-диеновый синтез силабицикло[2.2.2]октадиенов (Barton, 1972; Maier, 1981):

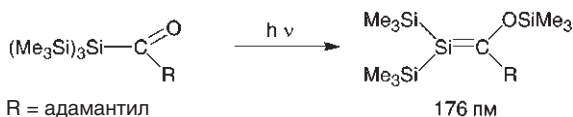


Изомерные молекулы — силен $\text{CH}_2=\text{SiH}_2$ и метилсилилен CH_3SiH — имеют, по-видимому, близкую энергию в отличие от своих углеродных аналогов (метилкарбен значительно менее устойчив, чем этилен).

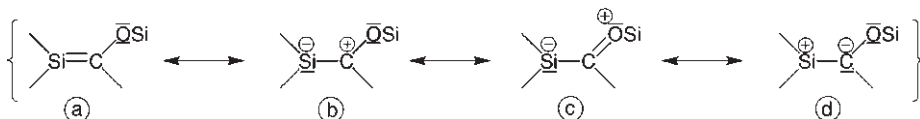


Силен можно «стабилизировать» с помощью координации с переходным металлом (Tilley, 1988). За счет взаимодействия с рутением длина координированной связи $\text{Si}=\text{C}$ несколько увеличивается по сравнению со свободной молекулой (с. 365).

Первый стабильный при комнатной температуре силен был синтезирован Бруком (Brook, 1981):



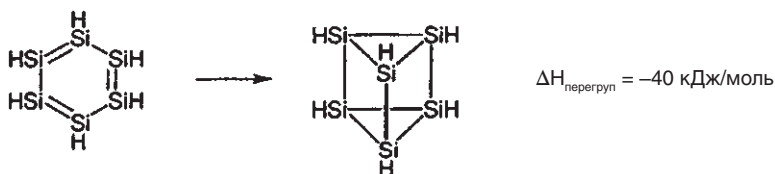
Превращение этой молекулы в карбосиланы (за счет димеризации или полимеризации) блокировано при помощи объемистых групп — триметилсилильной и адамантильной.



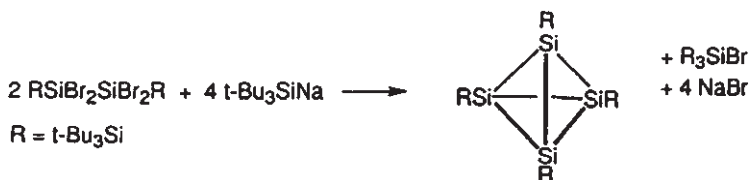
По-видимому, резонансная структура (а) вносит значительный вклад в строение молекулы, так как данные ЯМР ^1H свидетельствуют об отсутствии вращения вокруг связи $\text{Si}-\text{C}$. Заметный вклад также имеют структуры (b) и (c), что проявляется в спектрах ЯМР ^{13}C (сходство химических сдвигов силена с сигналами карбеновых комплексов). Сильное дезэкранирование атомов углерода показывает, что структура ильда (d) не отражает электронного строения молекулы.

Синтез молекул, содержащих кратные связи $\text{E}=\text{X}$ и $\text{E}\equiv\text{X}$, образованные непременными элементами, отнюдь не опровергает «правило двойных связей». Наоборот, объемистые заместители, необходимые для защиты кратных связей, доказывают справедливость данного правила. В более обобщенном виде его можно сформулировать так: «Атомы непременных элементов третьего и последующих периодов предпочитают образовывать максимально возможное количество одинарных связей при минимально возможном количестве кратных $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связей». Молекулы с кратными связями метастабильны и существуют только тогда, когда стерические эффекты блокируют пути превращения $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связей в одинарные («кинетическая стабилизация»).

Родственной проблемой является введение атома кремния в ароматическую гетероциклическую систему. Квантовохимические расчеты показывают, что ароматическая стабилизация гипотетического гексасилабензола (Si_6H_6) вдвое меньше, чем C_6H_6 . Наиболее же стабильной структурой состава Si_6H_6 является гексасилапризман (Nagase, 1985).

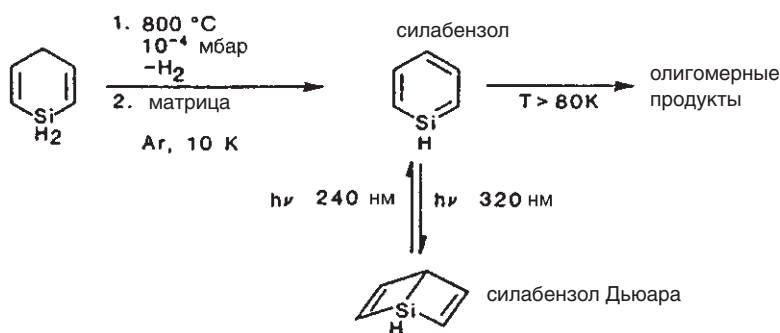


Кстати, такая структура была действительно получена: реакция дегалогенирования и сочетания $\text{RSiCl}_2\text{SiCl}_2\text{R}$ при помощи Mg/MgBr_2 приводит к стабильному продукту R_6Si_6 ($\text{R} = 2,4\text{-диизопропилфенил}$) (Sakurai, 1993). Сочетание в присутствии другого реагента дает производное тетрасилатетраэдра (Wiberg, 1993):

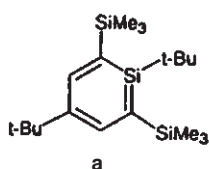


Помимо этого, также синтезирован кубический силан R_8Si_8 (Matsumoto, 1988). Все эти кластеры $(\text{RSi})_n$ можно рассматривать как олигомеры силина RSi (аналога карбина RC). В то время как олигомеризация углеродных частиц приводит к ненасыщенным соединениям (алкенам, аренам и т.д.), соединения Si , Ge и Sn избегают образования кратных связей и олигомеризуются в каркасные молекулы с одинарными связями $\text{E}-\text{E}$, причем возможно образование даже сильнонапряженных циклов.

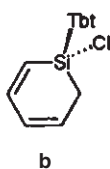
Введение даже одного атома кремния в бензольное кольцо является проблематичным. Силабензол $\text{C}_5\text{H}_5\text{SiH}$ был генерирован с помощью флэш-пиролиза и исследован в газовой фазе (Bock, 1980) и инертной матрице (Maier, 1982).



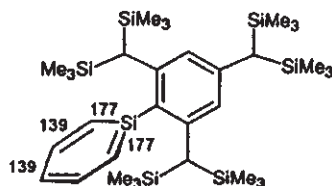
УФ-спектр показывает, что силабензол является ароматическим соединением, лишь незначительно искаженным за счет наличия донорного атома. Однако для синтеза стабильных силабензолов требуется использовать исключительную пространственную защиту. Даже 1,4-ди-*трет*-бутил-2,6-бис(триметилсилил)-силабензол (**a**) устойчив только при -100 °C. Защитная группа Tbt (заместитель Оказаки), необходимая для стабилизации силабензола (**b**) при комнатной температуре, весит в четыре раза больше самого гетероцикла:



(Märkl, 1988)

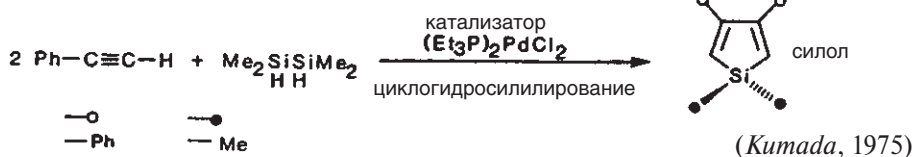
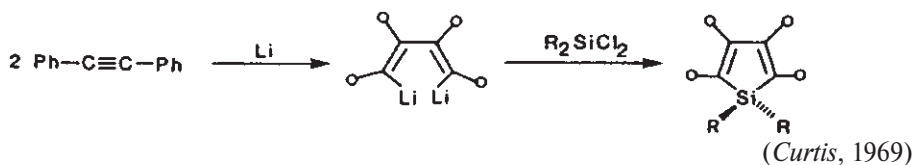


(Okazaki, 2000)

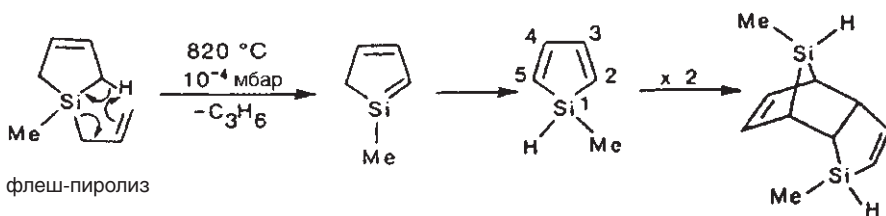


Длины связей Si≡C и C≡C, слабопольные сигналы в спектре ЯМР ¹H и данные УФ-спектроскопии указывают на делокализацию бл-электронов в молекуле силабензола.

По аналогии с образованием аниона C₃H₅⁻ из C₅H₆ предполагалось, что депротонирование **силациклопентадиена (силола)** C₄SiH₆ приведет к ароматическому аниону. Однако эта идея до сих пор не реализована из-за многочисленных побочных реакций. Замещенные силолы легко доступны:

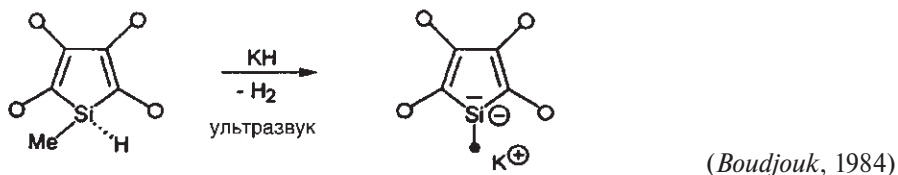
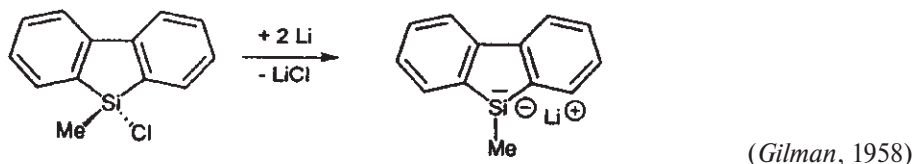


Пространственно незкранированные производные, содержащие SiH-связи, образуют димеры по типу Дильса–Альдера (*Barton*, 1975):

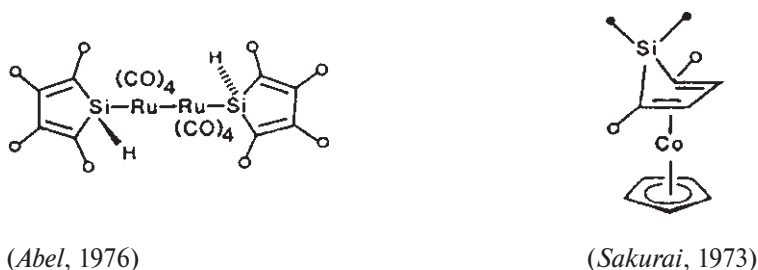


Исследование мономерных силолов указывает лишь на незначительное сопряжение в пятичленном цикле: связи С–С в 1,1-диметил-2,5-дифенилсилоле имеют различную длину 147 и 134 пм, близкую к длинам изолированных одинарных и двойных связей. Спектры ЯМР ^1H свидетельствуют об отсутствии кольцевого электронного тока, поэтому силол (4ле) в отличие от пиррола и тиофена (6ле) не является ароматическим (*Dubac*, 1990).

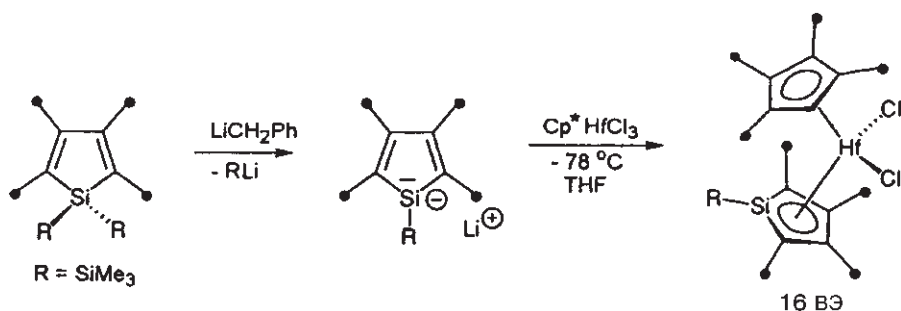
Силол-анион на настоящий момент получен только в виде полностью замещенных производных:



Это обстоятельство препятствует развитию химии силаметаллоценов. Достаточно давно известны комплексы переходных металлов с η^1 - и η^4 -координацией силола:

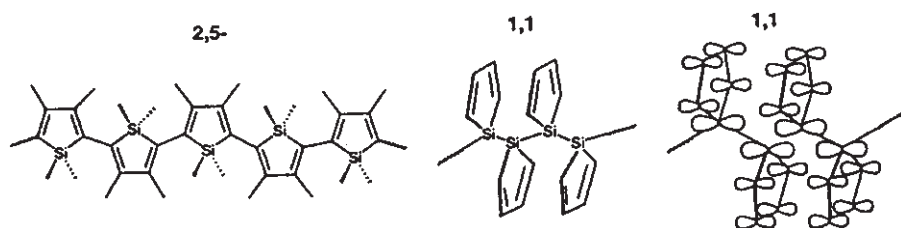


Однако сэндвичевый комплекс с η^5 -связанным силольным кольцом был получен только в 1998 г.:

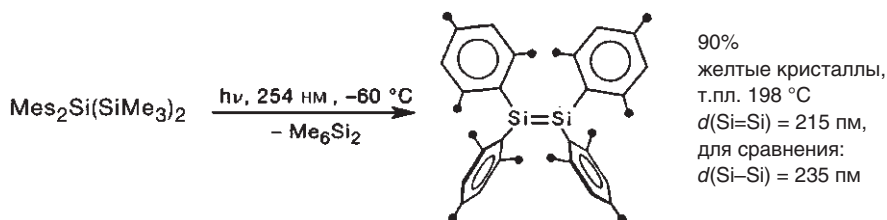


В соответствии с 16-электронной конфигурацией атома металла этот комплекс обратимо присоединяет молекулу PMe_3 (Tilley, 1998).

Помимо фундаментального интереса производные силола, возможно, найдут практическое применение, связанное с их необычным электронным строением, а именно — с малой энергетической щелью ВЗМО—НСМО по сравнению с другими гетероциклопентадиенами. **Поли(2,5-силол)** может обладать свойствами полиацетилена с планарной конформацией, обусловленной наличием кремниевых мостиков, а **поли(1,1-силол)** соответствует всем требованиям для появления эффекта σ, π -сопряжения. В качестве моделей полисилолов были получены 1,1- и 2,5-связанные олигомеры (Tamao, 1998). Среди интересных свойств этих соединений можно отметить длинноволновое поглощение в УФ и видимой области, а также органическую электролюминесценцию.



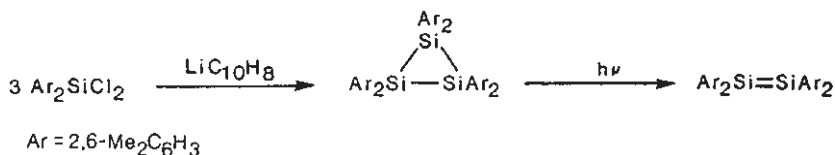
Дисилены, содержащие двойные $p_\pi - p_\pi$ -связи $\text{Si}=\text{Si}$, обладают еще меньшей стабильностью, чем силены ($\text{Si}=\text{C}$) из-за увеличения расстояния $\text{Si}-\text{Si}$ по сравнению с $\text{Si}-\text{C}$. Первый дисилен, стабильный при комнатной температуре, был получен Вестом (West, 1981):



(West, 1983)

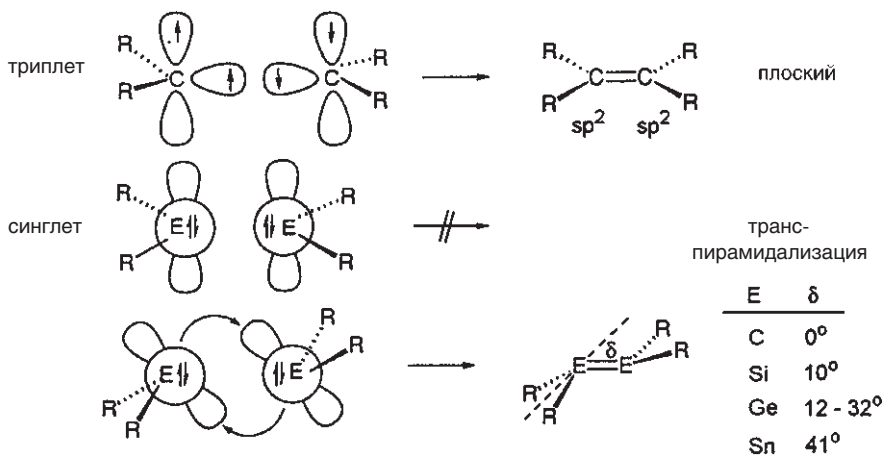
Стабильность соединения с непрочной связью Si=Si и возможность его выделения обусловлена стерической защитой объемистыми мезитильными группами. Предшественники с менее объемистыми заместителями приводят лишь к полисиланам.

Дисилены (и дигермены) были также синтезированы альтернативным путем (Masamune, 1982):



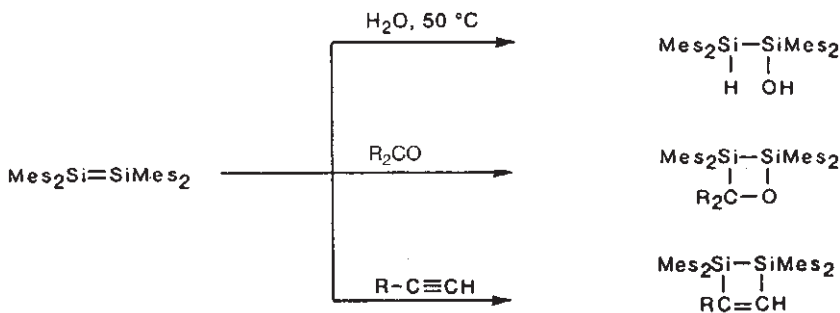
Сокращение длины связи при переходе от Si—Si к Si=Si сходно с аналогичным сокращением для C—C и C=C по абсолютной величине, но сильно уступает ему в процентном отношении.

В дисиленах заметна небольшая пирамидализация атомов кремния — отклонение суммы валентных углов от 360°. Этот эффект проявляется еще сильнее в гомологах $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$ (E = Ge, Sn, Pb) и объясняется электронным строением фрагментов R_2E (с. 143).

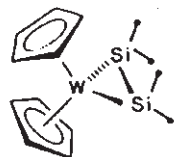


Сближение двух триплетных фрагментов R_2C приводит к плоскому этилену с обычной σ - и π -связью, однако взаимодействие синглетных частиц R_2E возможно только в ориентации, показанной на схеме. Следствием образования такой «неклассической двойной связи» (Ziegler, 1994) является неплоская структура дисиленов, дигерменов, дистанненов и диплюмбенов. Впервые эта модель связи была предложена для интерпретации искаженного строения дистаннена $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{Sn}=\text{Sn}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (Lappert, 1976). Тенденция гомологов углерода к искажению геометрии частиц R_2E была отмечена ранее на примере пары CH_2/SiH_2 (с. 143). Эта тенденция проявляется и на их димерах $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$.

Термическая диссоциация дисиленов с образованием мономерных силиленов происходит только при наличии чрезвычайно объемистых заместителей. Несмотря на стерическое экранирование, связь Si=Si гораздо легче присоединяет различные молекулы, чем типичные связи C=C.

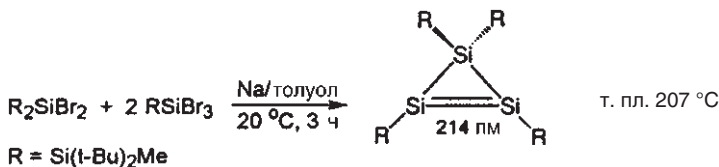


Как и алкены (разд. 15.1), дисилены могут образовывать комплексы с переходными металлами. В этом случае происходит пирамидализация атомов кремния, а также удлиняется расстояние Si-Si. В комплексе $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{Si}_2\text{Me}_4)$ это расстояние (226 пм) является промежуточным между двойной и одинарной связью кремний-кремний (Berry, 1990).



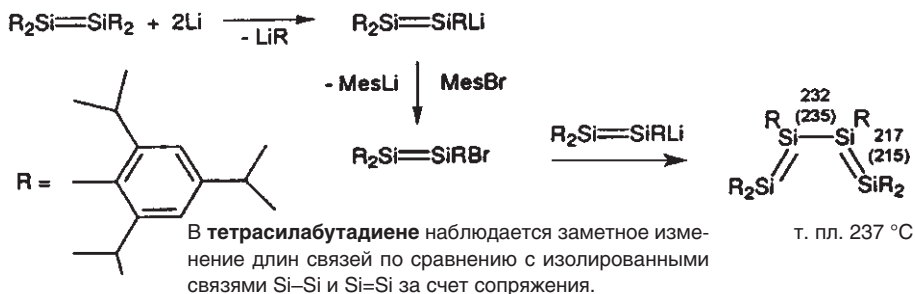
Дисилены — более сильные лиганды, чем алкены, поскольку они имеют более узкую энергетическую щель ВЗМО/НСМО (кстати, дисилены в отличие от алкенов окрашены). Низколежащая НСМО делает дисилены более сильными π -акцепторами (Ziegler, 1994), что увеличивает прочность связи с переходными металлами (донорно-акцепторный синергизм) (с. 365).

Введение двойной связи Si=Si в трехчленный цикл позволяет сравнить свойства циклопропена и его кремниевого аналога. Синтез и структурный анализ такого циклотрисилена был выполнен группой Секигучи (Sekiguchi, 1999):

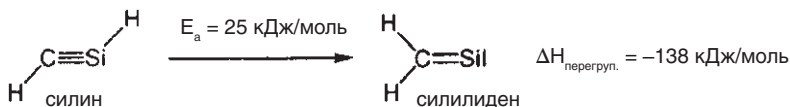


Донорные силильные заместители не только обеспечивают стерическое экранирование, но и ослабляют напряжение трехчленного цикла за счет электронных эффектов (Nagase, 1993).

Большой интерес вызвал синтез и структурное исследование первой молекулы с сопряженными связями Si=Si (Weidenbruch, 1997):

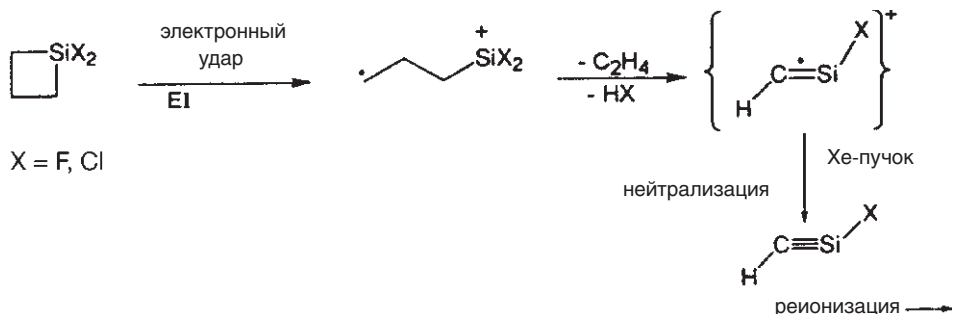


Еще более труднодоступными являются соединения с тройными связями R–Si≡C–R (**силины**) и R–Si≡Si–R (**дисилины**). Такие частицы, как правило, генерируют и исследуют только в инертной матрице или газовой фазе. До последнего времени единственным примером связи Si≡E была зафиксированная в матрице молекула силанитрила HSi≡N (*Maier*, 1994). Дополнительной проблемой соединений со связью Si≡C является существование топологических изомеров с малой энергией активации перегруппировки (по данным квантовохимических расчетов)

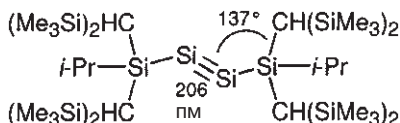


Силиновая форма устойчива только в случае заместителей типа F, Cl, OR, которые характеризуются прочной связью с атомом кремния. Квантово-химические расчеты также показывают, что нелинейная структура силена является плоским минимумом на поверхности потенциальной энергии. По-видимому, тенденция *s*-орбитали кремния не вступать в гибридизацию проявляется и в этом случае. Максимальный эффект «инертной пары *s*-электронов» проявляется в соединениях свинца.

Первое экспериментальное свидетельство существования молекул с формальной связью $\text{Si}\equiv\text{C}$ было получено Шварцем (*Schwarz*, 1999) с помощью масс-спектрометрии в газовой фазе:



Порядок расположения атомов в частицах HCSiX был установлен на основании их фрагментации в масс-спектре. Применение методики нейтрализации/реионизации (Neutralization-Reionization Mass Spectrometry, NRMS) позволило установить, что такие молекулы имеют время жизни порядка нескольких пикосекунд. Согласно прогнозам получение стабильных молекул со связью $\text{Si}=\text{C}$ возможно для производных типа $\text{R}-\text{C}\equiv\text{Si}-\text{OR}$ с чрезвычайно объемистыми группами (Apeloge, 1997).

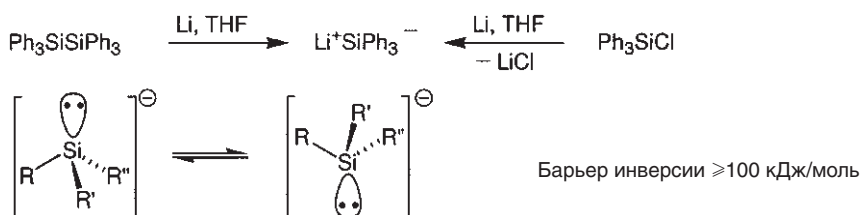


Синтез стерически экранированного «дисилина» в 2004 г. (Sekiguchi, 2004) завершил серию соединений типа $RE \equiv ER$ ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$). Природа связи и *транс*-искажение описаны на с. 194.

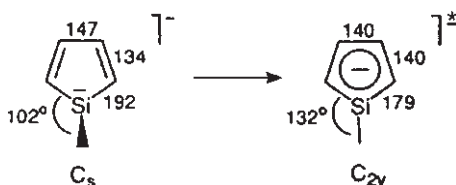
Силил-анионы, силил-радикалы и силил-катионы

Силил-анионы R_3Si^- образуются при диссоциации R_3SiLi в полярных растворителях. Исследование температурной зависимости спектров ЯМР 1H выяви-

ло достаточно высокий барьер пирамидальной инверсии для хиральных силил-анионов $RR'R''Si^-$:



В соответствии с этим основное состояние гипотетического силиациклопентадиенид-аниона $C_4H_4SiH^-$, представляющего значительный интерес для координационной химии, должно соответствовать неароматической диолефиновой структуре (C_s). Согласно квантовохимическим расчетам, планарная форма (C_{2v}) является возбужденным состоянием:



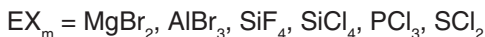
Рассчитанный барьер инверсии:
 68 кДж/моль (*Damewood*, 1986) и соответственно
 16 кДж/моль (*Schleyer*, 1995)
 Сравнение этих данных с барьером инверсии
 R_3Si^- указывает на значительную стабилизацию
 переходного состояния за счет сопряжения.

Плоский силиациклопентадиенид стабилен при его η^5 -координации с атомом переходного металла (с. 150).

Силил-анионы R_3Si^- изоэлектронны фосфинам R_3P и соответственно могут выступать в роли двухэлектронных лигандов:

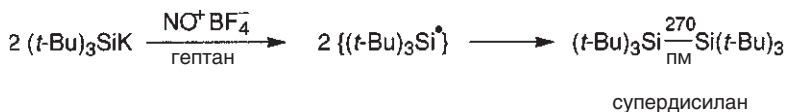


$t-Bu_3SiNa$ используется в синтезе «суперсилильных» производных переходных элементов:



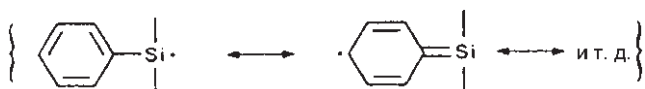
Трудность получения соединений типа трис(суперсилил)элемент обусловлена тем, что конический угол (*Tolman*, 1977) суперсилильной группы составляет более 120° .

Мягкие окислители превращают силил-анионы в соответствующие дисиланы (реакция обратима). В случае суперсилил-аниона $t-Bu_3Si^-$ образующийся дисилан имеет исключительно длинную (234 пм) связь Si—Si (*Wiberg*, 1986):



Интересно, что углеродный аналог — гекса(*трет*-бутил)этан — до сих пор неизвестен.

Силил-радикалы $R_3Si\cdot$, как и силил-анионы, имеют **пирамидальное** строение, в отличие от плоских органических радикалов $R_3C\cdot$. Это означает, что участие s-орбитали в гибридизации атома кремния составляет менее 33% (sp^2). Таким образом, одной из причин пирамидальной геометрии радикалов $R_3Si\cdot$ является возрастающая разность энергий s- и p-орбиталей тяжелых непереходных элементов, что проявляется в уменьшении вклада ns-орбиталей в гибридизацию атома. Кроме того, резонансная стабилизация планарных трис(арил)силил-радикалов значительно снижена из-за слабого $Si(p_\pi)-C(p_\pi)$ -перекрывания.

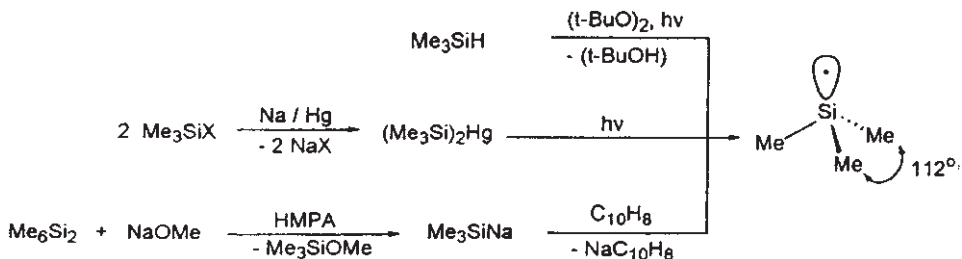


Стерическое отталкивание заместителей, которое приводит к плоской структуре $Me_3C\cdot$ (Bickelhaupt, 1996), имеет существенно меньшее влияние для силил-радикалов из-за большей длины Si—C-связи. Учитывая выше сказанное, становится понятно, почему частицы $R_3Si\cdot$ гораздо более реакционноспособны, чем $R_3C\cdot$, и почему гексаарилдисиланы, как правило, не претерпевают спонтанного гомолитического расщепления.



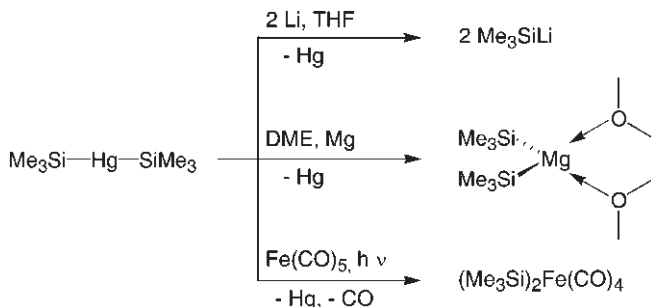
Энергия разрыва связи $D(Si-Si)$ меньше, чем $D(C-C)$ (см. с. 129), однако отталкивание заместителей, приводящее к диссоциации, также меньше из-за более длинного расстояния Si—Si. Диссоциация на радикалы была обнаружена для стерически перегруженного дисилана $Me_3Si-SiMe_3$ (Neumann, 1984).*

Другие источники силил-радикалов:



Бис(триметилсилил)ртуть является удобным реагентом для переноса Me_3Si -группы в синтезе других **соединений со связью кремний—металл**:

* Недавно было обнаружено, что ди(суперсилил) $(t-Bu)_3Si-Si(t-Bu)_3$ полностью диссоциирует в газовой фазе при 150 °C, причем пирамидальная структура $(t-Bu)_3Si\cdot$ была подтверждена методом электронной дифракции (S. L. Masters et al., Chem. Commun., 2007, 2618). — Прим. перев.



Попытки синтеза **силил-катионов** R_3Si^+ (аналогов с карбокатионов R_3C^+) привели к появлению огромного количества теоретических и экспериментальных работ, а также к возникновению противоречивых дискуссий (*Lambert, 1995; Reed, 1999*). Легкость образования силил-катиона в газовой фазе (согласно исследованиям масс-спектрометрией и методами компьютерного моделирования реакций, *Cremer, 1995*) свидетельствует о сравнительно высокой термодинамической устойчивости R_3Si^+ , что можно объяснить меньшей электроотрицательностью кремния по сравнению с углеродом.

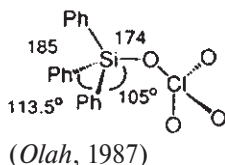
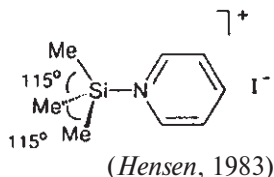


С другой стороны, при сравнении пары Si/C следует принять во внимание больший атомный радиус кремния, его незаполненные 3d-орбитали, тенденцию к образованию пента- и гексакоординированных частиц, а также высокую льюисовскую кислотность R_3Si^+ . При этом внутримолекулярная стабилизация R_3Si^+ за счет сопряжения ($p_\pi-p_\pi$) или гиперконъюгации ($\sigma-p_\pi$) имеет малое значение из-за большой длины связи Si—R. Таким образом, большинство исследований было сконцентрировано вокруг вопроса: насколько «свободным» является силил-катион? (*Belzner, 1997*)

Стандартный метод синтеза силил-катионов:

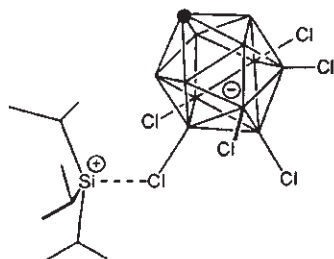


Растворители с высокой донорной способностью, как и некоторые считавшиеся до этого инертными противоионы дополняют координационное число кремния до 4, образуя прочные ковалентные связи Si—N и Si—O:

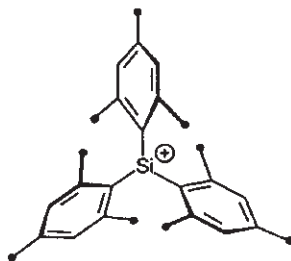


Основная стратегия синтеза свободного силил-катиона R_3Si^+ заключается в использовании растворителей и противоионов с минимальной нуклеофильностью, а также в введении объемистых защитных заместителей R. Критериями успешного получения R_3Si^+ являются угол C—Si—C, равный 120° , и соответству-

ющий химический сдвиг в спектре ЯМР ^{29}Si . Квантовохимические расчеты показывают, что силил-катион в некоординирующих растворителях должен иметь сигнал в пределах $400 > \delta(^{29}\text{Si}) > 200$ м. д., тогда как образование аддуктов будет приводить к сдвигу в область $190 > \delta(^{29}\text{Si}) > -50$ м. д. (Cremer, 1995). Согласно этим критериям, силил-катион слабо координирован в следующих соединениях:



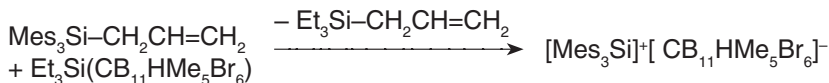
$i\text{-Pr}_3\text{Si}^+ \quad \text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$
 $\delta^{31}\text{Si} = 115$ м. д.
 $\angle \text{CSiC} = 117.2^\circ$
 (Reed, 1996)



$\text{Mes}_3\text{Si}^+ \quad \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
 $\delta^{31}\text{Si} = 225$ м. д.
 (Lambert, 1997)

Структура катиона в соли $[i\text{-Pr}_3\text{Si}]^+[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ достаточно близка к идеальной (120°), однако даже в этом случае ЯМР ^{29}Si указывает на взаимодействие $\text{Si}\cdots\text{Cl}$ с карборановым анионом.

Недавно было опубликовано сообщение о синтезе соли, сочетающей стерически экранированный силил-катион и слабонуклеофильный карборановый анион (Reed, Lambert, 2002).

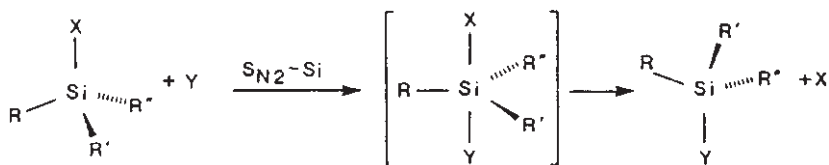


В этом соединении тримезитилсил-ион имеет плоское строение (сумма углов $\text{C}-\text{Si}-\text{C} = 360^\circ$). Химический сдвиг атома кремния $\delta(^{29}\text{Si}) = 226,7$ м. д. согласно данным твердофазного ЯМР (с. 434) идентичен наблюдаемому для соли $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ в растворе. Это позволяет заключить, что в обоих случаях в молекуле присутствует «свободный» силил-катион. Хотя проблема иона R_3Si^+ таким образом была решена, исследования свободных гермилевых и станилиевых ионов R_3Ge^+ и R_3Sn^+ еще не закончены.

Обсуждение силил-катионов было бы неполным без упоминания устойчивого полусэндвичевого иона $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Si}]^+$ (Jutzi, 2004), в котором «магический» лиганд Cr^* делает невозможное возможным.*

Из выше сказанного становится ясно, почему **нуклеофильное замещение при атоме кремния** не происходит по диссоциативному механизму ($\text{D}, \text{S}_{\text{N}}1$) через промежуточное образование силил-катионов. Вместо этого предполагается участие ассоциативного механизма ($\text{A}, \text{S}_{\text{N}}2$):

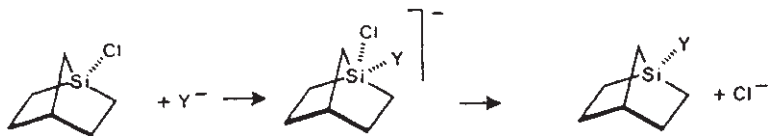
* Интересный сил-катион образуется при отщеплении гидрогидрида от гекса- Me_2SiH -замещенного производного бензола $\text{C}_6(\text{SiHMe}_2)_6$. Положительный заряд в этом случае делокализован по шести атомам кремния (S. F. Vyboishchikov, G. I. Nikonov et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 4530). — Прим. перев.



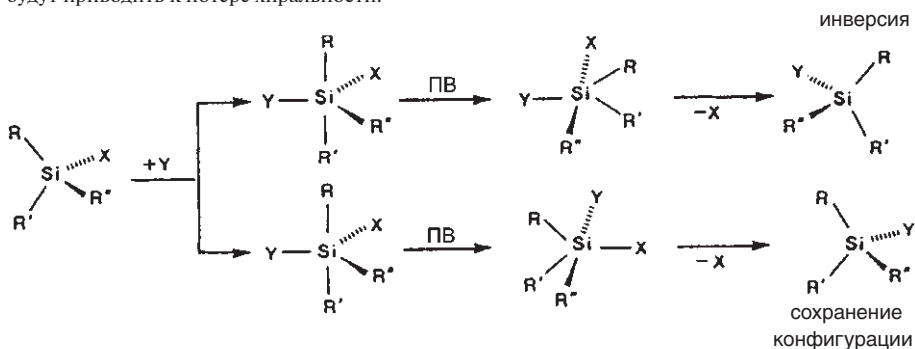
(X – хорошо-уходящая группа, например основание, сопряженное сильной кислоте)

Это предположение подтверждается зависимостью скорости замещения от природы атакующего нуклеофила Y, замедлением реакции при наличии электронодонорных заместителей R, а также часто наблюдаемым обращением конфигурации у атома кремния.

Прямое использование последнего критерия (обращения) в химии кремния, однако, невозможно из-за легкого увеличения координационного числа центрального атома и перегруппировки тригонально-бипирамидальных интермедиатов через псевдовращение. Так, например, легко происходит замещение при мостиковом атоме кремния, хотя нуклеофильная атака с внутренней стороны невозможна по стерическим причинам (*Sommer*, 1973):



Такая фронтальная атака возможна из-за наличия у атома кремния свободных d-орбиталей и низколежащих антисвязывающих σ^* -орбиталей, которые стабилизируют координационное число 5. Часто наблюдаемая в реакциях нуклеофильного замещения рацемизация может привести к ошибочному выводу о диссоциативном механизме. Однако на самом деле рацемизация не является свидетельством в пользу промежуточного образования силил-катиона, поскольку гиперкоординированные интермедиаты могут претерпевать перегруппировки (псевдовращение, ПВ), которые будут приводить к потере хиральности:



8.2. Органические соединения германия

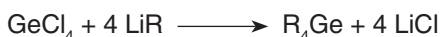
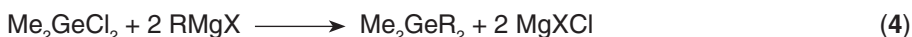
Германий — элемент, расположенный в центре Периодической системы, обладает типичными свойствами металлов и неметаллов. Долгое время тетраэтилгерманий, полученный Винклером (*Winkler*) в 1886 г., оставался единственным органическим соединением этого элемента. Поскольку германийорганические соединения до сих пор не нашли широкого практического применения, их химия представляет в основном академический интерес. Из элементов Si, Ge,

Sn и Pb электроотрицательность углерода и водорода наиболее близка именно к германию. Поэтому полярность и реакционная способность связей Ge—H и Ge—C сильно зависит от свойств заместителей.

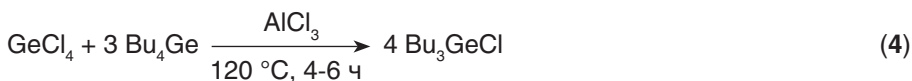
8.2.1. Соединения германия с координационным числом 4

Синтез

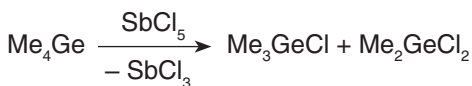
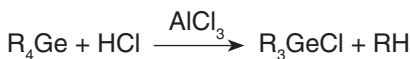
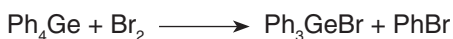
Прямой синтез, используемый для соединений кремния, также применим для германия. Полученные таким способом алкилхлориды германия можно затем превратить в другие соединения:



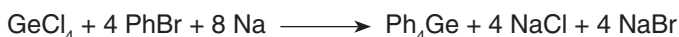
Перенос лигандов происходит в соединениях германия легче, чем в их кремниевых аналогах:



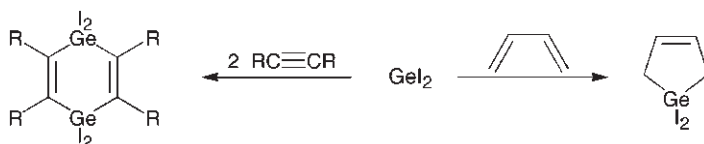
Также легче протекает расщепление связи Ge—C при действии X_2 или HX :



Кроме того, германийорганические соединения можно получить реакцией Вюрца:



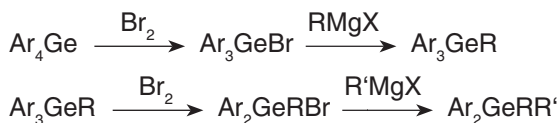
Циклические производные Ge образуются при присоединении частиц Ge^{II} к кратным связям:



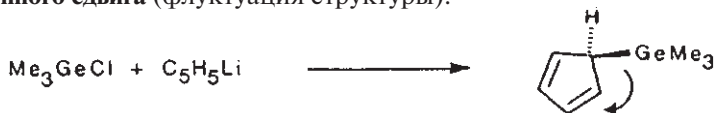
Свойства и реакционная способность

Тетразамещенные производные германия химически крайне устойчивы. Они расщепляются только сильными окислителями, причем часто необходимо присут-

ствие катализаторов типа Фриделя–Крафтса (кислот Льюиса). Приведенная ниже последовательность реакций, используемая для получения третичных и четвертичных соединений германия, основана на селективном расщеплении связи Ge–арил (см. также с. 133):

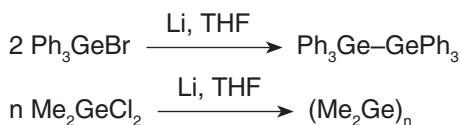


Циклопентадиенил(триметил)герман, как и его кремниевый аналог (см. с. 136), проявляет динамическое поведение в растворе вследствие **1,2-металло-тропного сдвига** (флуктуация структуры):



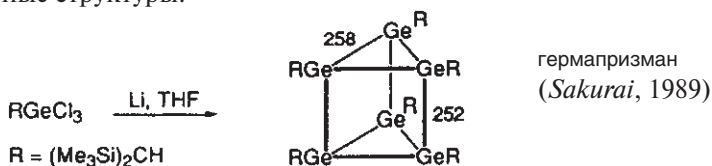
Миграция группы Me_3Ge происходит быстрее, чем Me_3Si , за счет меньшей прочности связи Ge–C.

Полигерманы образуются при отщеплении галогенов с помощью щелочных металлов или магния:

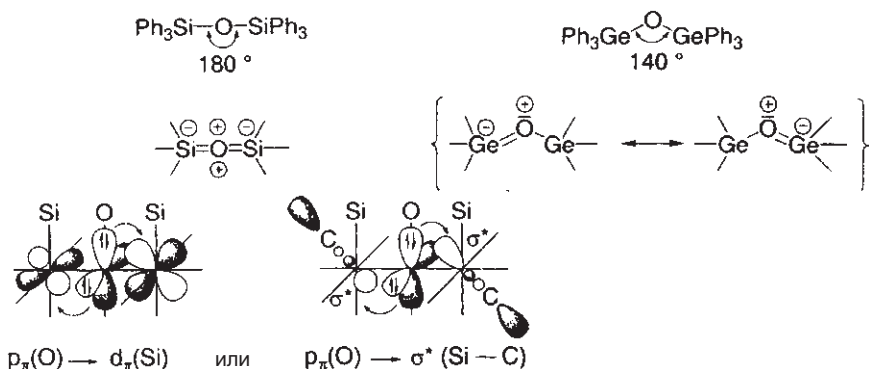


Электрохимическое восстановление Bu_2GeCl_2 приводит к полигерманам с молярными массами $M \leq 15000$ (Sagité, 1993).

Среди циклических соединений типа $(\text{R}_2\text{Ge})_n$ хорошо охарактеризованы производные с $n = 4, 5, 6$. Также при определенных условиях образуются каркасные структуры:



Германийорганические галогениды $\text{R}_n\text{GeX}_{4-n}$, как и соответствующиесиланы, имеют тенденцию к гидролизу и конденсации, хотя и несколько менее реакционноспособны. Легкость гидролиза Ph_3GeX увеличивается в ряду $\text{X} = \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. **Германо́лы** R_3GeOH стабильны в мономерной форме только при наличии объемистых заместителей: $(i\text{-Pr})_3\text{GeOH}$ конденсируется с образованием **гермоксана** $(i\text{-Pr})_3\text{GeOGe}(i\text{-Pr})_3$ только выше 200°C . Сниженная реакционная способность R_3GeX по сравнению с R_3SiX отражает меньшую доступность 4d-орбиталей германия для стабилизации переходных состояний с координационным числом 5 (см. также с. 130). Другим проявлением этого эффекта является заметное отклонение угла E-O-E от 180° при переходе от кремния к германию:



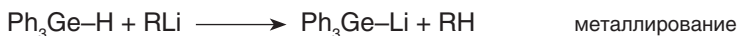
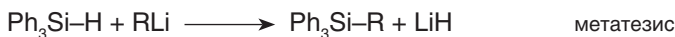
Органогерманы типа $\text{R}_n\text{GeH}_{4-n}$ легко получить при замещении X^- на H :



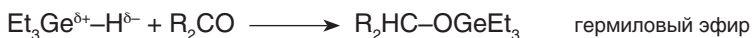
Близкая электроотрицательность германия (2,0) и водорода (2,1) приводит к низкой полярности и соответственно низкой реакционной способности связи $\text{Ge}-\text{H}$. Так, некоторые германы можно получить в водной среде:



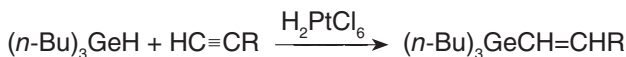
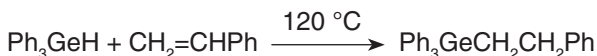
Реакционная способность по отношению к литийорганическим реагентам указывает на гидридный характер ($\text{H}^{\delta-}$) атома водорода в Ph_3SiH и протонный ($\text{H}^{\delta+}$) — в Ph_3GeH .



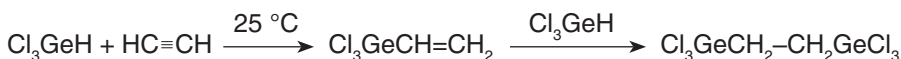
Однако полярность связи $\text{Ge}-\text{H}$ можно обратить («переключить»), используя подходящие заместители, что приводит к различной реакционной способности:



Наиболее важная реакция германов $\text{R}_n\text{GeH}_{4-n}$ и $\text{X}_n\text{GeH}_{4-n}$ — присоединение к кратным связям (**гидрогерминирование**), катализируемое комплексами переходных металлов или радикальными инициаторами. Этот процесс проходит в более мягких условиях, чем гидросилилирование:



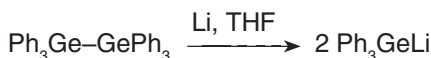
Галогенгерманы присоединяются особенно легко:



Германы можно также использовать для синтеза соединений, содержащих связь **германий—металл**:



Другие примеры реакций с образованием связи Ge—M:

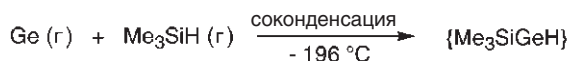
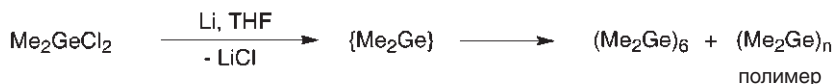
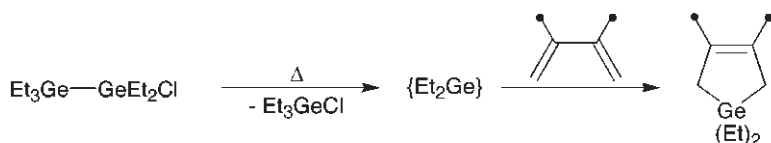


8.2.2. Соединения германия с КЧ 3, 2, 1 и продукты их превращений

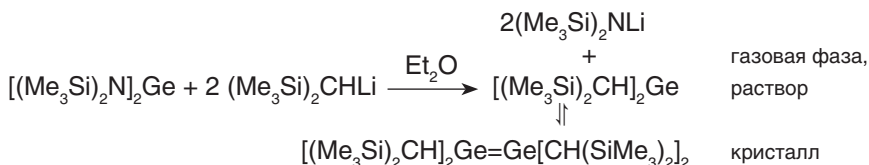
Химия органических соединений германия в низкокоординированных состояниях в целом аналогична химии кремния. Однако благодаря большей стабильности степени окисления E^{II} для тяжелых элементов **гермилены** можно генерировать при помощи α-элиминирования спиртов в алкоксигерманах (*Sagité*, 1973).



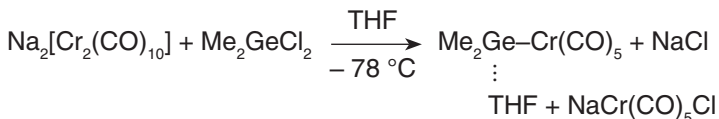
Гермилены можно также получить в следующих реакциях:



В то время как простые, высокореакционноспособные гермилены можно идентифицировать только по продуктам их превращений (олигомеры, аддукты с диенами), соединения Ge^{II} с объемистыми заместителями стабильны в мономерной форме при комнатной температуре (*Lappert*, 1976):

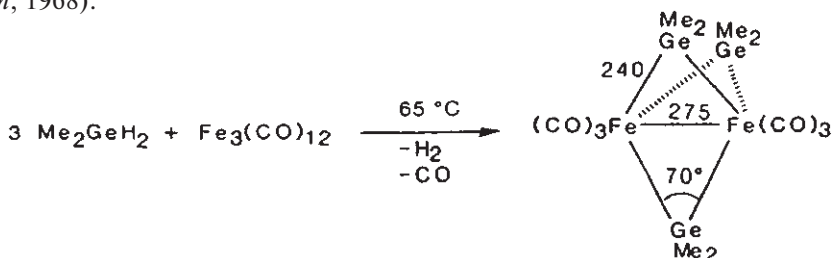


Простые гермилены можно стабилизировать в качестве лигандов в комплексах переходных металлов (в форме термически лабильных сольватов) (Marks, 1971):

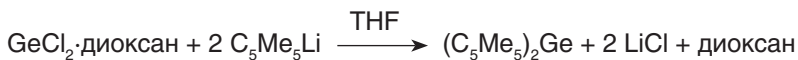


Аналогичные комплексы станиленов R_2Sn еще более стабильны.

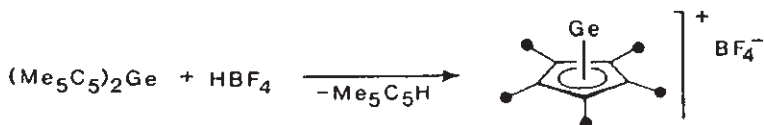
Несольватированные **комплексы гермиленов** образуются при использовании объемистых заместителей у атома Ge, например $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{Ge}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (Lappert, 1977). В качестве мостиковых лигандов даже простейшие гермилены устойчивы без дополнительной координации с основаниями Льюиса (Graham, 1968):



Отдельный класс представляют циклопентадиенильные производные германия, которые можно получить из галогенидов Ge^{II} (Curtis, 1973):

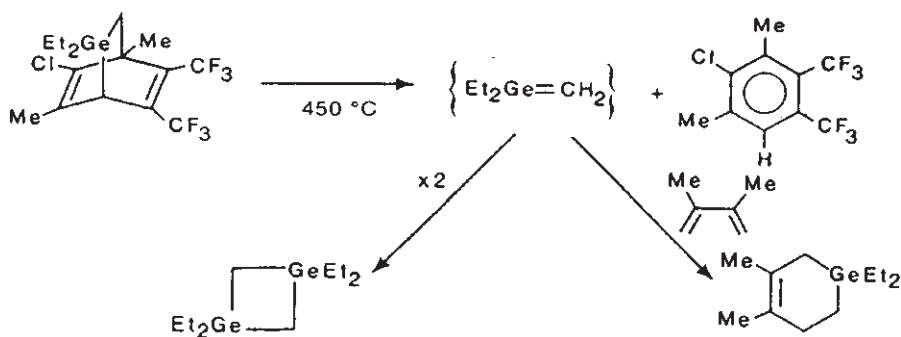


Мономерный **германоцен** $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ge}$, как и станноцен и плумбоцен, имеет скошенную структуру, однако легче образует полимерные формы с мостиковыми C_5H_5 -фрагментами. Декаметилгерманоцен $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ge}$ (аналогично $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sn}$, с. 182) отщепляет один лиганд при действии HBF_4 с образованием интересного катиона $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ge}]^+$ (Jutzi, 1980):

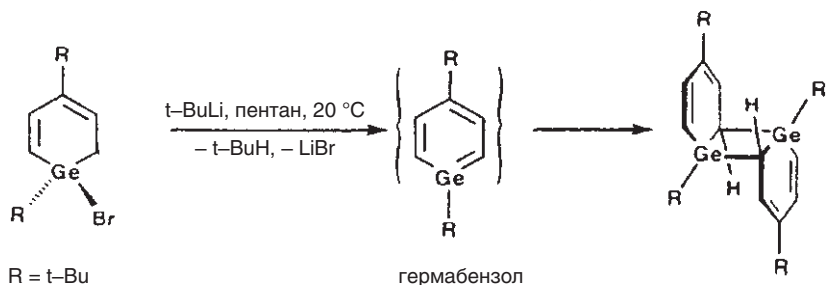


$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ge}]^+$ изоэлектронен и изоструктурен с $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{In}$ (с. 121); 6 π -электронов лиганда дополняют конфигурацию центрального атома до октета.

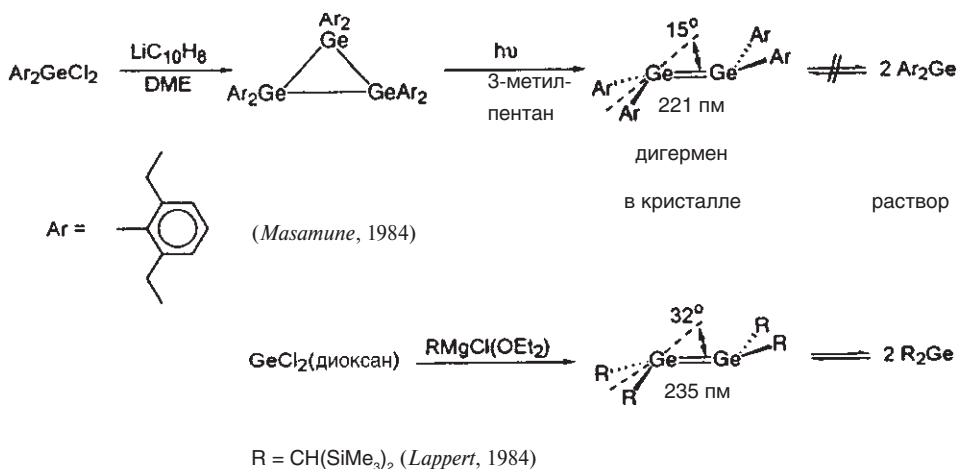
Для генерирования герменов — частиц с **p_π - p_π -связью $\text{Ge}=\text{E}$** — были использованы методы, разработанные ранее для производных кремния (Barton, 1973):



Связь $\text{Ge}=\text{C}$ чрезвычайно реакционноспособна, даже если является частью циклической 6 π -электронной системы (Märkl, 1980):



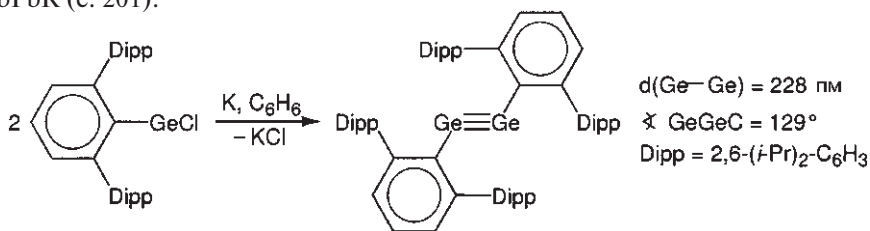
Как и в случае кремния, двойные связи $\text{E}=\text{E}$ в соединениях германия можно стабилизировать стерическим экранированием:



Транс-искажение в диметаллаалкенах, измеряемое углом δ , связано с неклассической природой двойной связи (см. обсуждение для дисиленов, с. 151).

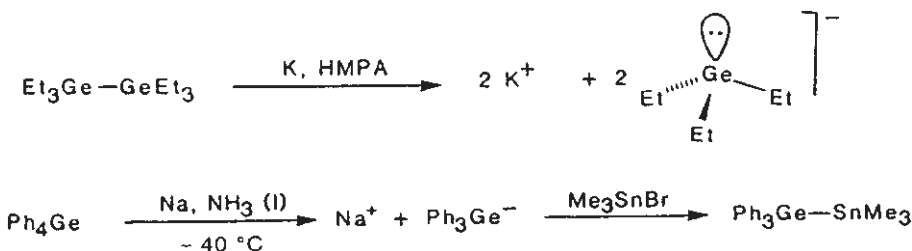
Аналогичное отклонение от линейной геометрии наблюдается для диметаллаацетиленов. В частности, в германиевом аналоге ацетилена угол

Ge—Ge—C составляет 129° (Power, 2002). Вопрос о порядке связи в диметалла-ацетиленх элементов 14-й группы рассмотрен на примере соединения свинца RPbPbR (с. 201).

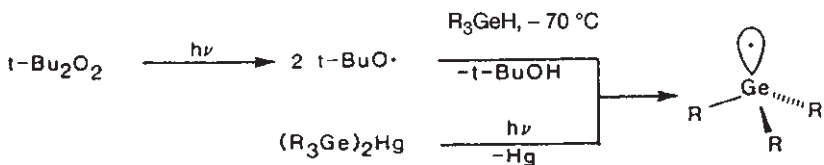


Аналогом карбиновых комплексов (с. 318) является **герминовый RGe-комплекс** ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO) $_2\text{Mo}\equiv\text{GeC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2$ (Power, 1996). Наличие тройной связи $\text{Mo}\equiv\text{Ge}$ подтверждает существенное сокращение расстояния молибден—германий от 262 пм (табличное значение $\text{Mo}-\text{Ge}$) до 227 пм ($\text{Mo}\equiv\text{Ge}$ в этой молекуле).

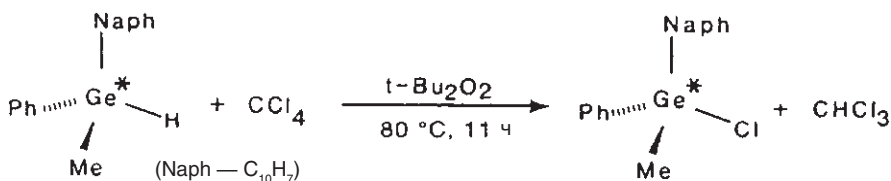
Гермил-анионы R_3Ge^- образуются при диссоциации соединений германия в присутствии щелочных металлов в сильнополярных растворителях, таких как гексаметилфосфортриамид (HMPA) или жидкий аммиак. Они часто используются для синтеза соединений со связью германий—металл:



Поскольку только очень стерически перегруженные дигерманы типа $\text{Ar}_3\text{Ge}-\text{GeAr}_3$ претерпевают гомолитическую диссоциацию, **гермил-радикалы $\text{R}_3\text{Ge}^\bullet$** обычно получают другими путями:

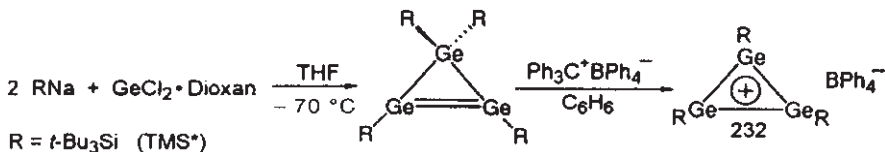


Такие радикалы легко идентифицировать с помощью ЭПР-спектроскопии за счет характеристического сверхтонкого расщепления на ядре ^{73}Ge (7,6%, $I = 9/2$). Величина константы расщепления $a(^{73}\text{Ge})$ указывает на пирамидальную структуру $\text{R}_3\text{Ge}^\bullet$. Этот вывод сделан на основании пропорциональной зависимости констант изотропного сверхтонкого расщепления от доли s-характера орбитали, на которой находится неспаренный электрон. Таким образом, из данных ЭПР-спектров можно сделать заключение о гибридизации радикального центра и, следовательно, — его геометрии. Независимым свидетельством планарности радикалов $\text{R}_3\text{Ge}^\bullet$ является сохранение конфигурации при радикальном хлорировании хиральных германов (Sakurai, 1971):

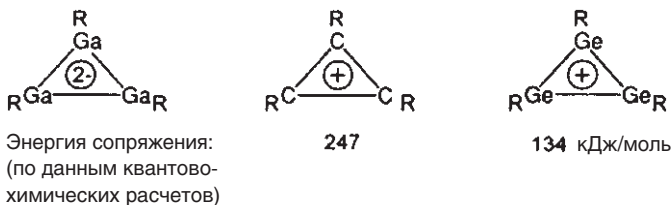


Заметим, что эксперименты с силанами показывают аналогичные результаты.

Сложность генерирования свободных частиц, в растворе и твердой фазе проявляется как для R_3Si^+ так и для **гермил-катионов** R_3Ge^+ . Уникальным для элементов 14-й группы соединением является ион $R_3Ge_3^+$, в котором неустойчивый катионный центр делокализован по трем атомам (*Sekiguchi*, 1997):



Циклотригермилевый катион имеет 2π -систему и изоэлектронен ароматическому циклопропенилий-катиону и циклотригаллан-дианиону (с. 126):



В кристалле $R_3Ge_3^+$ не образует прочных взаимодействий с противоионом, вероятно из-за делокализации заряда и стерического экранирования.

8.3. Органические соединения олова

Благодаря разнообразию областей технического и синтетического применения оловоорганическим соединениям посвящено множество фундаментальных и прикладных исследований. Отличительной особенностью химии олова по сравнению с кремнием и германием является разнообразие образуемых структур, частично из-за большего количества возможных координационных состояний Sn. Так, два типичных свойства галогенидов R_nSnX_{4-n} — ассоциация с помощью мостиков $Sn-X-Sn$ и легкая диссоциация в полярных растворителях с образованием станонниевых ионов $[R_nSn(Sol)_x]^{(4-n)+}$ — непосредственно связаны со способностью атома олова к увеличению своего координационного числа (>4). Другим характерным аспектом является высокая реакционная способность связи $Sn-C$, при этом атом C_α представляет собой часть ненасыщенной системы (например, Sn -винил или Sn -фенил).

Дополнение 6. Спектроскопия ЯМР и эффект Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn

Помимо стандартного инструментального анализа и рентгеноструктурных исследований одним из наиболее эффективных методов для решения структурных проблем оловоорганической химии является спектроскопия на ядрах ^{119}Sn . В то время как ЯМР ^{119}Sn применяется для анализа соединений в растворе, спектроскопия Мессбауэра (γ -резонансная спектроскопия) позволяет проводить исследования в твердой фазе, причем в отсутствие кристаллической формы вещества, необходимой для рентгеноструктурного анализа.

Эффект Мессбауэра основан на резонансном поглощении ядрами атомов γ -лучей с последующей эмиссией без потери энергии. Основными параметрами спектра являются **изомерный сдвиг IS** (isomer shift) и **квадрупольное расщепление QS** (quadrupole splitting). В основном и возбужденном состояниях спина ядро атома имеет разный радиус и, следовательно, различную силу взаимодействия с окружающей его s-электронной оболочкой. Поэтому разность энергий основного и возбужденного состояний частично определяется плотностью s-электронов. Сравнение энергий возбуждения ядер ^{119}Sn в различных соединениях позволяет судить об их электронном окружении. Как правило, энергии возбуждения приводятся относительно стандартного значения (SnO_2) и называются изомерным сдвигом IS. Из соображений экспериментального характера IS измеряется в мм/с (положительный сдвиг соответствует увеличению s-плотности).

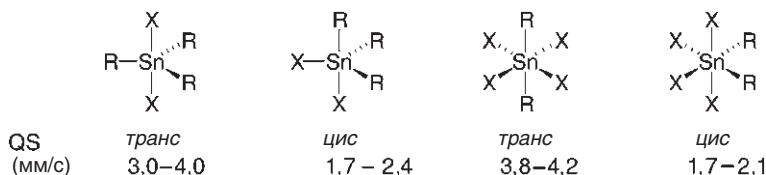
В случае, если спин ядра в основном или возбужденном состоянии отличается от $\frac{1}{2}$, отклонение симметрии электронного окружения от кубической или тетраэдрической вызывает расщепление сигнала в спектре Мессбауэра. Этот эффект описывается параметром квадрупольного расщепления QS и позволяет получить дополнительную структурную информацию.

В элементоорганической химии часто используется γ -резонансная спектроскопия также на ядрах ^{57}Fe , ^{99}Ru , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{129}I , ^{193}Ir и ^{197}Au .

Изомерный сдвиг IS в γ -резонансных спектрах ^{119}Sn изменяется в широких пределах ± 5 мм/с (типичные значения: Sn^{IV} от $-0,5$ до $1,8$; Sn^{II} от $2,5$ до $4,3$ мм/с). Приведенные ниже примеры демонстрируют чувствительность IS по отношению к изменению окружения атома олова.

	IS, мм/с	Изменение
$[\text{BuSnF}_5]^-$	0,27	лигандов
$[\text{BuSnCl}_5]^-$	1,03	
$[\text{BuSnBr}_5]^-$	1,38	
$\text{Ph}_4\text{Sn}^{\text{IV}}$	1,15	степени окисления
$\text{Bu}_4\text{Sn}^{\text{IV}}$	1,35	
Ph_3Sn^-	2,00	
$\text{Cp}_2\text{Sn}^{\text{II}}$	3,74	
<i>цис</i> - $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{ox})_2$	0,88	геометрии
<i>транс</i> - $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{асас})_2$	1,18	

Квадрупольное расщепление QS отражает стереохимию окружения атома олова, и, следовательно, этот параметр можно использовать для анализа различных конфигураций (*Bancroft*, 1972):



Поскольку подобное координационное окружение наблюдается для ассоциатов типа $(R_3SnX)_n$ и $(R_2SnX_2)_n$, строение этих соединений в твердой фазе также удобно изучать с помощью γ -резонансной спектроскопии (с. 173, 179).

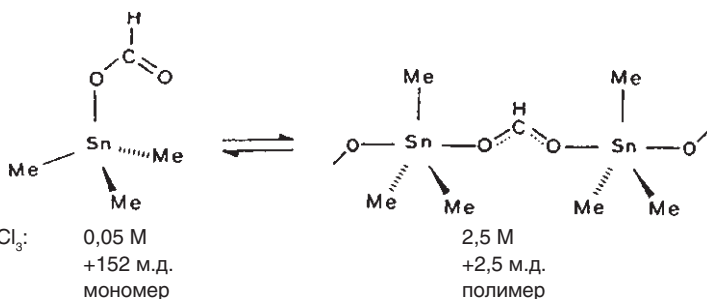
Несмотря на успехи ЯМР-спектроскопии твердого тела и рентгенодифракционных методов, мессбауэровская спектроскопия остается важным способом определения строения аморфных образцов и степени окисления некоторых элементов.

В спектрах ЯМР ^{119}Sn соединений олова(IV) химический сдвиг δ может изменяться в пределах от +800 (слабое поле, высокие частоты) до –600 м.д. (сильное поле, низкие частоты) по отношению к стандарту Me_4Sn . В соединениях Sn^{II} ядра олова более экранированы, что приводит к большему диапазону наблюдаемых химических сдвигов. Некоторые закономерности суммированы в таблице:

		$\delta^{119}Sn$ (м.д.)	
Me_3SnCH_2Cl	+4	$(\eta^1-C_5H_5)_4Sn^{IV}$	–26
$Me_3SnCHCl_2$	+33	$(\eta^5-C_5H_5)_2Sn^{II}$	–2200
Me_3SnCCl_3	+85	$[(\eta^5-C_5Me_5)Sn^{II}]^+BF_4^-$	–2247
		$[(Me_3Si)_2CH]_2Sn^{II}$	+2328
Me_4Sn	0	Me_3SnH	–104
Ph_2SnMe_2	–60	Me_2SnH_2	–224
Ph_3SnLi	–110	$MeSnH_3$	–346
Ph_4Sn	–137	$[Me_3Sn(bipy)]BPh_4$	–18
$(CH_2=CH)_4Sn$	–157	$Me_3SnCl \cdot py$	+25
$Me_2Sn(acac)_2$	–366	$Mes_3Sn^+B(C_6F_5)_4^-$	+806
		$MeSnCl_3$	+21
		$MeSnBr_3$	–165
		$MeSnI_3$	–600

Слабополярный сигнал соли $[Me_3Sn]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ является на сегодняшний день наиболее достоверным свидетельством существования свободного несольватированного станнил-катиона R_3Sn^+ (Lambert, 1999).

Важной областью применения спектроскопии ЯМР ^{119}Sn является изучение процессов ассоциации в растворе, происходящих с увеличением координационного числа атома олова: переход КЧ 4→5 или 4→6 сопровождается характеристичным сильнополярным сдвигом. Примером может служить равновесие мономер–полимер формииата триметилолова:



Химический сдвиг инертных комплексов типа $Me_3Sn(асас)_2$ (КЧ 6), в которых атом олова координационно насыщен, не зависит от концентрации. Величина константы $^1J(^{119}Sn, ^{13}C)$ определяется взаимодействием Ферми и, следовательно, коррелирует с s-характером связи $Sn-C$.

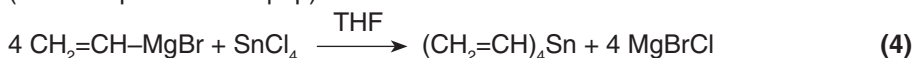
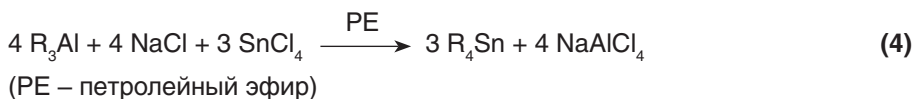
	Me_4Sn	Me_3SnCl	Me_2SnCl_2	$MeSnCl_3$
$^1J(^{119}Sn, ^{13}C)$, Гц	–338	–380	–468	–472

Эта тенденция иллюстрирует универсальное для химии непереходных элементов **правило Бента** (Bent's rule): возрастание полярности связи $E^{\delta+}-X^{\delta-}$ сопровождается увеличением p-характера и уменьшением s-характера гибридных орбиталей элемента E, образующих эту связь. В соответствии с этим правилом, в молекулах типа EX_2Y_2 угол $Y-E-Y$ больше $X-E-X$, если X более электроотрицательный элемент, чем Y. Также в ряду Me_nSnCl_{4-n} константа спинового взаимодействия

$^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ возрастает с уменьшением n , поскольку связи олова с электроотрицательным атомом хлора имеют преимущественно p -характер, а связи $\text{Sn}-\text{C}$ — s -характер. Качественное объяснение правила Бента было предложено Полингом (*Pauling*, 1969); проблемы с применением этого правила для соединений переходных металлов разобраны Кауппом (*Kaup*, 1999).

8.3.1. Соединения олова с координационными числами 4, 5, 6 и продукты их превращений

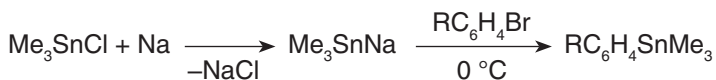
Синтез, строение и свойства



Соединения с достаточно высокой CH -кислотностью металлируются амидами олова.

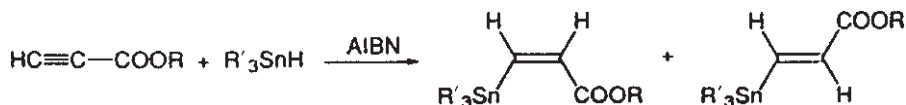
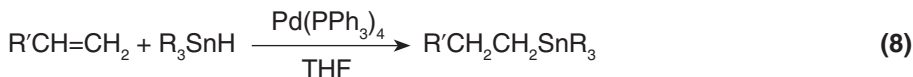


Введение группы R_3Sn можно осуществить с помощью нуклеофильной атаки станил-аниона:



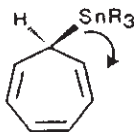
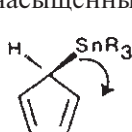
$\text{R} = \text{CN}, \text{Ac}, \text{OAc}$

Гидростаннирование катализируется комплексами палладия или радикальными инициаторами, однако в последнем случае часто образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров:



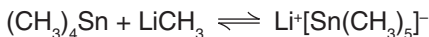
Полученные производные олова с различными заместителями широко используются в реакции сочетания по Стилле (разд. 18.2.4).

Трисалкил(циклопентадиенил)олово $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{SnR}_3$, как и его кремниевые и германиевые аналоги, проявляет динамическое поведение в растворе. **Металлотропный 1,2-сдвиг** наблюдается также для R_3Sn -производных больших ненасыщенных циклов:



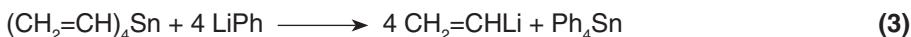
$\text{R} = \text{алкил, арил, циклопентадиенил}$

Способность олова образовывать гипервалентные соединения, такие как $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, проявляется и в элементоорганической химии. Так, ЯМР-спектроскопия ^{13}C и ^{119}Sn свидетельствует о существовании «ат»-комплексов (Reich, 1986):

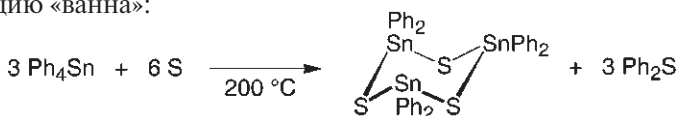


В тригонально-бипирамидальном ионе $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_5]^-$, изоэлектронном $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$, происходит постоянный обмен аксиальных и экваториальных метильных групп через псевдовращение Берри.

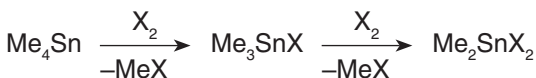
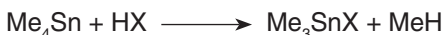
Соединения олова типа R_4Sn устойчивы по отношению к воздуху, воде и, как правило, термически стабильны (Me_4Sn разлагается только выше 400°C). Производные с ненасыщенными заместителями более лабильны, что позволяет их использовать в органическом синтезе:



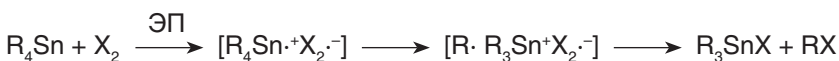
Высокое сродство олова к сере проявляется в реакции Ph_4Sn с S_8 , которая приводит к шестичленному циклу $(\text{Ph}_2\text{SnS})_3$, имеющему складчатую конформацию «ванна»:



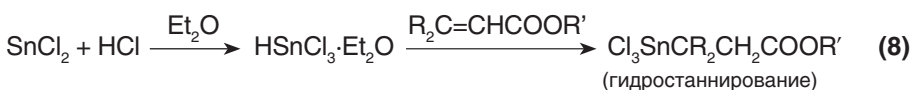
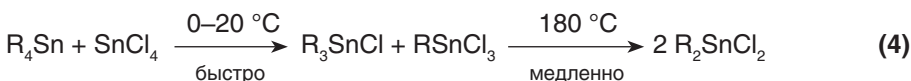
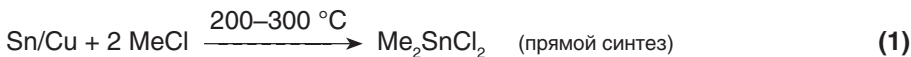
Галогениды $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ можно получить при расщеплении связи $\text{Sn}-\text{C}$ с помощью галогенов или галогеноводородов:



Предположительно эта реакция начинается с одноэлектронного переноса (ЭП). Она также служит моделью для исследования механизма расщепления связи $\text{M}-\text{C}$ в элементоорганической химии (Kochi, 1980):

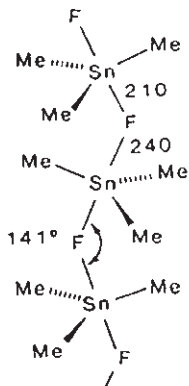


Другие методы синтеза органических галогенидов олова:

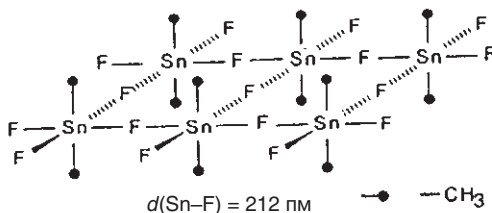


Реагенты R_nSnX_{4-n} позволяют осуществить синтез органических производных олова с различными группами, например R_3SnR' и $R_2SnR'_2$.

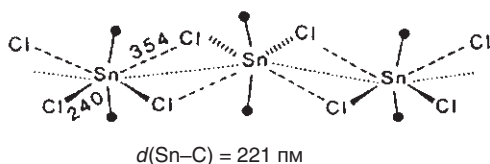
Галогениды, псевдогалогениды и карбоксилаты олова имеют тенденцию к ассоциации с помощью σ -мостиков:



Me_3SnF (разлагается при 360 °C до достижения точки плавления) образует цепи из тригональных бипирамид с несимметричными мостиковыми атомами фтора в апикальном положении (Trotter, 1964). Аналогичные мостики $Sn-Cl-Sn$ в структуре твердого Me_3SnCl значительно менее прочные (т. пл. 37 °C, т. кип. 152 °C; строение изучено с помощью спектроскопии Мессбауэра).

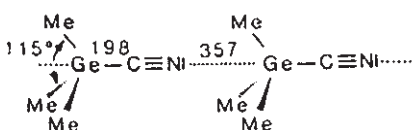


Me_2SnF_2 (разлагается при 400 °C), как и SnF_4 , образует в кристалле слои с четырьмя мостиковыми атомами фтора и метильными группами в апикальных положениях (Schlemper, 1966).

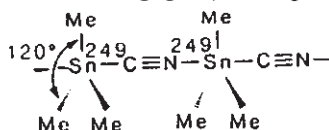


Me_2SnCl_2 (т. пл. 106 °C, т. кип. 190 °C) в отличие от Me_2SnF_2 имеет зигзагообразные цепи с сильно искаженным октаэдрическим окружением олова и слабыми хлоридными мостиками (Davies, 1970).

Сравнение структур Me_3GeCN и Me_3SnCN демонстрирует большую способность олова к увеличению своей координационной сферы (Schlemper, 1966):

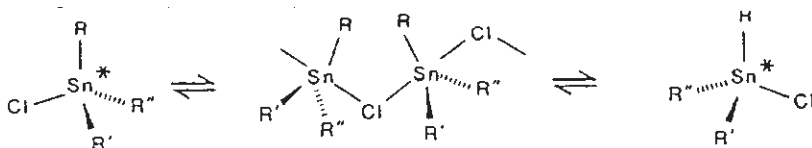


Me_3GeCN , КЧ(Ge) = 4
сжатый тетраэдр

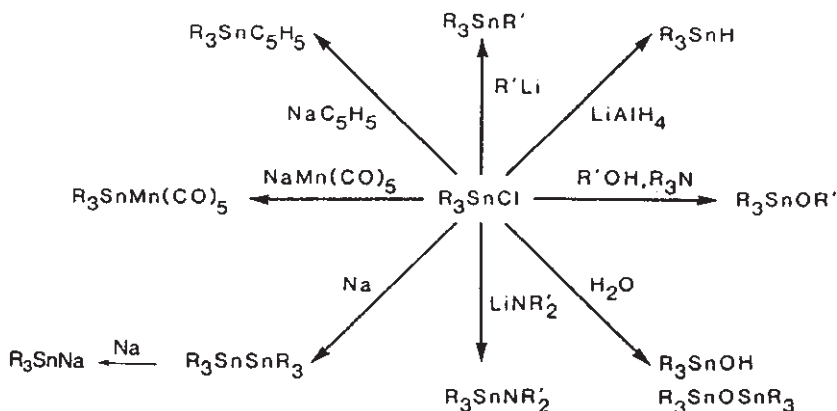


Me_3SnCN , КЧ(Sn) = 5
тригональная бипирамида

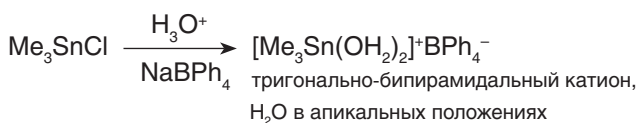
Еще более ярко стремление к ассоциации проявляется для соединений свинца. Так, кристаллический Ph_2PbCl_2 (в отличие от Me_2SnCl_2) имеет симметричные мостики $Pb-Cl-Pb$ и октаэдрическое окружение центрального атома (КЧ 6). Таким образом, тенденция к увеличению координационной сферы возрастает вместе с атомным номером элемента и электроотрицательностью лигандов. Ассоциация также ответственна за быструю рацемизацию хиральных органических галогенидов олова (в отличие от аналогичных производных C, Si и Ge):



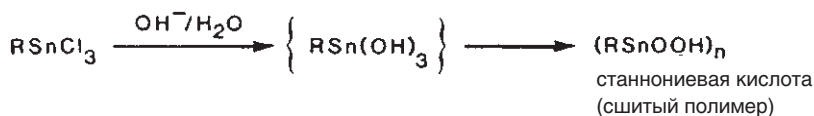
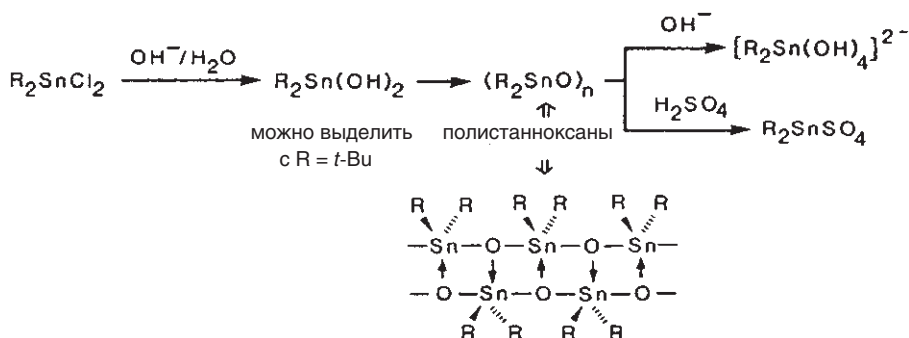
Реакции галогенопроизводных олова позволяют получить несколько классов соединений:



Гидролиз связи Sn—Cl в кислых растворах не затрагивает связи Sn—C и первоначально дает гидратированные **станнил-катионы**, которые можно осадить в виде солей с объемистыми противоионами:



В щелочных водных растворах галогениды олова образуют соответствующие гидроксиды, скорость дальнейшей конденсации которых зависит от природы и количества органических групп:

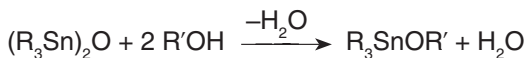


Строение двойной цепи полистанноксанов было установлено с помощью γ -резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Амфотерная природа станноксанов сильно отличает их от стабильных силоксанов, которые используются как исключительно инертные материалы.

Алколяты (алкоксиды) олова можно синтезировать действием спиртов на соответствующие галогениды в присутствии основания:



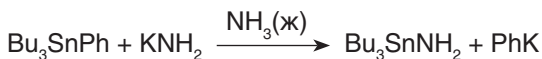
или реакцией замещения в станноксанах:



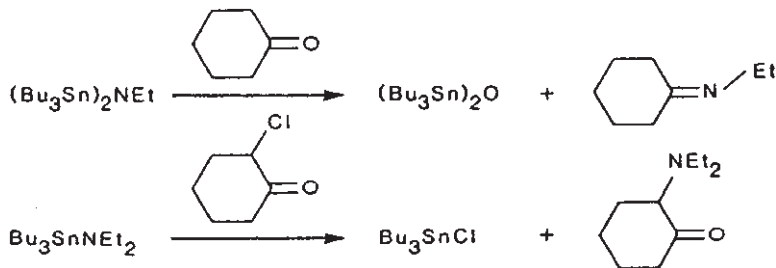
Аналогично можно провести синтез диацетилацетонатного производного олова с координационным числом 6:



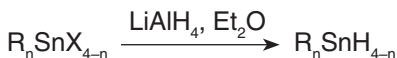
Интересно, что **амиды олова** невозможно получить реакцией галогенидов с аминами — требуется использование амидов щелочных металлов:



Оловоорганические амиды находят применение в органическом синтезе:

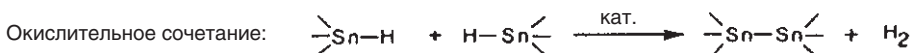
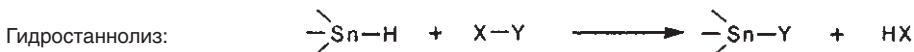


Помимо галогенидов универсальными реагентами являются **оловоорганические гидриды**, которые можно получить по реакции

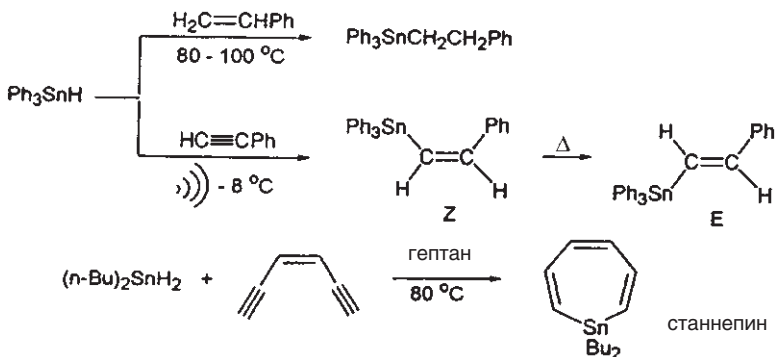


Также можно использовать восстановление оловоорганических оксидов и алколятов с помощью $NaBH_4$ или Na/Hg . Устойчивость алкилстаннанов R_nSnH_{4-n} возрастает со степенью алкилирования: SnH_4 самопроизвольно медленно разлагается при комнатной температуре, а Me_3SnH абсолютно стабилен в отсутствие кислорода воздуха.

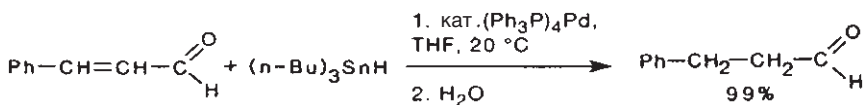
Основные реакции органических гидридов олова:



Реакция гидростаннирования (*van der Kerk*, 1956) позволяет конструировать новые связи Sn—C. Она может протекать как 1,2- или 1,4-присоединение:



Полярные двойные связи C=O и C=N в этих условиях не затрагиваются (для этого необходим катализ кислотами Льюиса или радикальными инициаторами), поэтому гидростаннирование хорошо подходит для **хемоселективного гидрирования** активированных двойных связей C=C (*Keinan*, 1982):

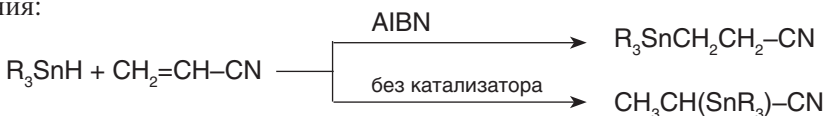


Противоположный результат можно получить при гидроборировании коричного альдегида (с. 85).

В присутствии азоизобутиронитрила (AIBN) протекает 1,4-присоединение к сопряженным диенам:



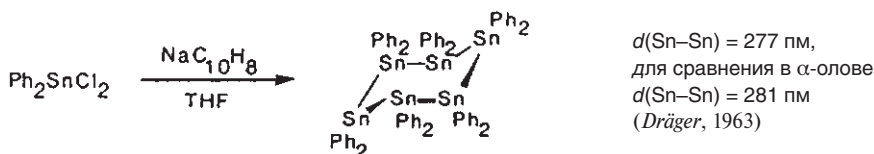
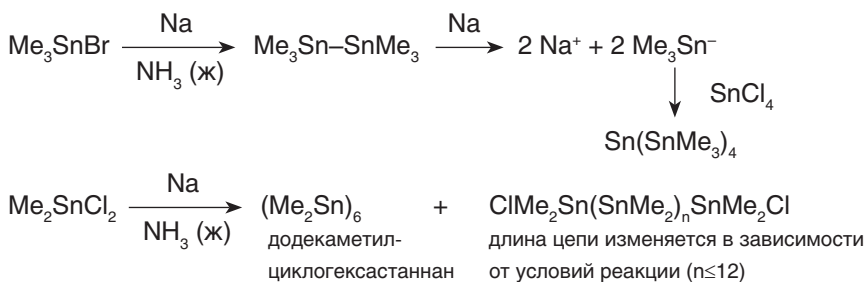
Выбор условий реакции позволяет управлять региоселективностью присоединения:



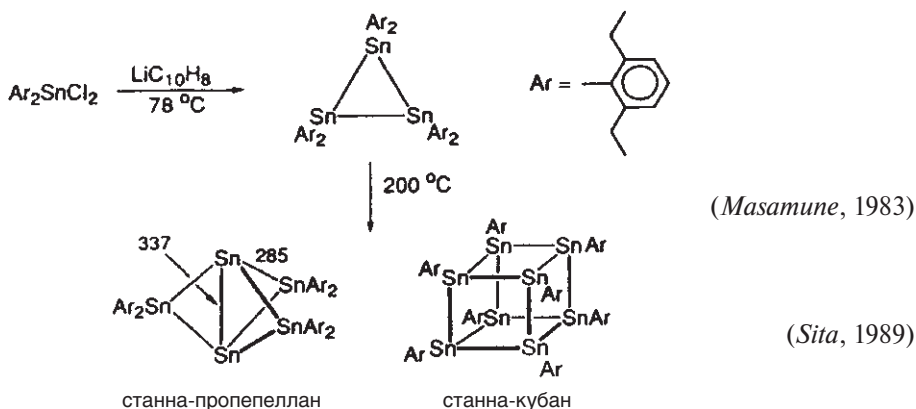
По сравнению с реакциями гидроборирования и гидросилилирования гидростаннирование отличается разнообразием возможных механизмов (*Neu-*

Заместители в пятом положении благоприятствуют *эндо*-циклизации. Кроме того, таким методом можно получать большие циклы и гетероциклы. Универсальность реакции и возможность управления стереоселективностью (*Beckwith*, 1980) сделали ее весьма популярной в органическом синтезе.

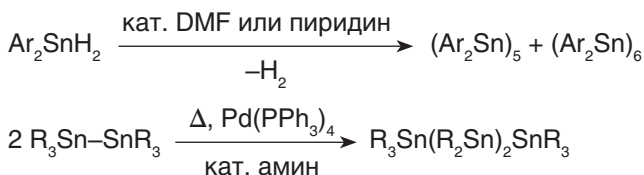
Органические полистаннаны интересны с точки зрения исследования тенденции переходных элементов образовывать гомоядерные цепи. Хотя способность к такой агрегации среди элементов 14-й группы падает с увеличением атомного номера, известно несколько примеров линейных, разветвленных и циклических полистаннаноов. Для придания кинетической стабильности необходимо экранировать связи Sn–Sn ($D(\text{Sn–Sn}) = 151$ кДж/моль; $D(\text{Si–Si}) = 226$ кДж/моль) с помощью алкильных или арильных заместителей. Для незамещенных станнаноов нет никаких достоверных доказательств существования гомологов выше Sn_2H_6 . Однако органические производные полистаннаноов можно легко получить по реакции Вюрца:



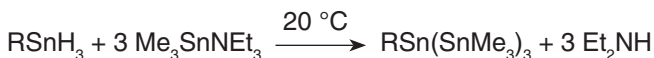
Аналогичная циклоолигомеризация производных с объемистыми заместителями при низкой температуре приводит к преимущественному образованию малых циклов:



Кроме того, полистаннаны можно синтезировать **термолизом оловоорганических гидридов**:

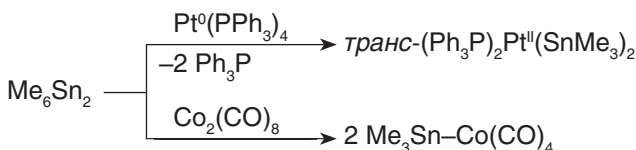


или гидростаннолизом:



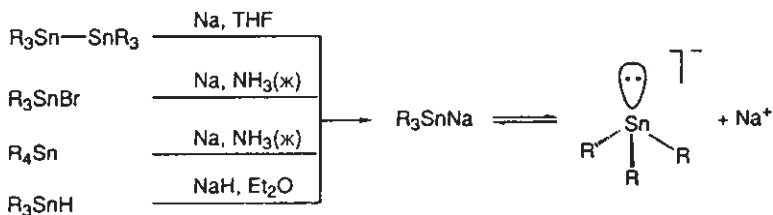
Полистаннаны термически весьма устойчивы (например, $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ плавится при 237°C), но более чувствительны к кислороду воздуха, чем простые станнаны типа R_4Sn . При комнатной температуре Me_6Sn_2 медленно превращается в станноксан $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$, а при температуре кипения (182°C) становится пирофорным.

Гекса(алкил)дистаннаны используются для генерирования комплексов со связью **олово–переходный металл**. Для таких соединений очевидна изоэлектронная аналогия R_3Sn^- и R_3P :



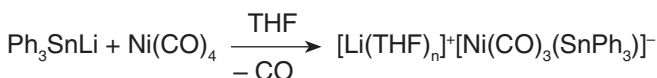
8.3.2. Соединения олова с КЧ 1, 2 или 3 и продукты их превращений

Станнил-анионы R_3Sn^- можно легко получить следующими способами:

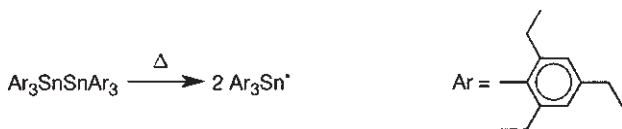


Положение равновесия зависит от природы R и сольватирующей силы растворителя. В растворе Ph_3SnNa в жидком аммиаке происходит практически полная диссоциация, в то время как проводимость раствора Me_3SnLi в EtNH_2 близка к нулю.

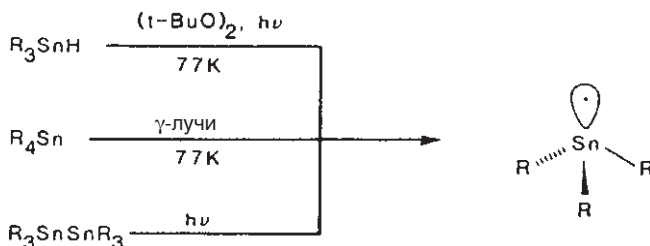
Станнил-анионы, как и дистаннаны, используются для синтеза комплексов переходных металлов:



В случае станил-анионов R_3Sn^- и катионов R_3Sn^+ часто невозможно точно установить координационное число атома олова из-за существенного влияния сольватации (с. 172), однако в **станил-радикалах** $R_3Sn\cdot$ оно определено равно трем. Самопроизвольное образование таких частиц происходит при гомолитическом расщеплении дистаннанов с объемистыми заместителями (Neumann, 1982):



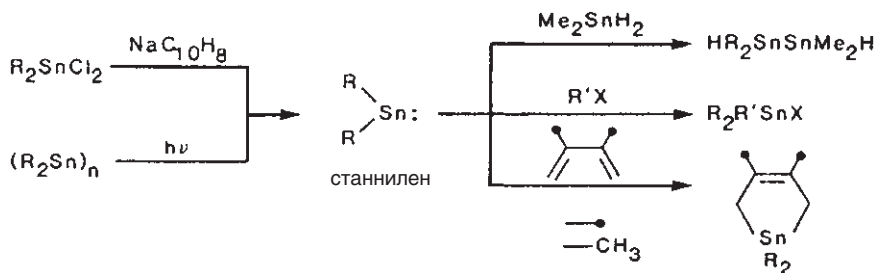
Другие источники станил-радикалов:



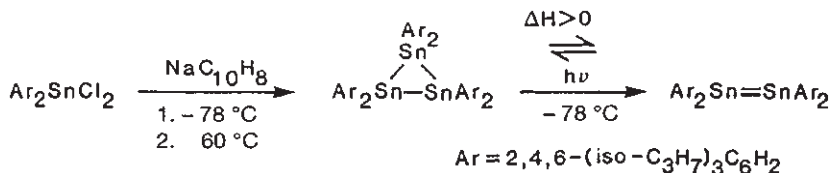
Станил-радикалы формально представляют собой соединения Sn^{III} и имеют пирамидальное строение (как $R_3Ge\cdot$, но не как $R_3C\cdot$). Это можно заключить из больших констант сверхтонкого расщепления в ЭПР-спектрах (например, для $Ph_3Sn\cdot$ $a(^{119}Sn) = 155$ мТ), свидетельствующих о значительном s-характере орбитали радикала (Howard, 1972). Пирамидальная структура $R_3Sn\cdot$ также согласуется с правилом Бента (с. 168). В случае планарной структуры с одноэлектронной p-орбиталью константы сверхтонкого расщепления были бы существенно меньше, так как происходили бы от поляризации спина в дважды заполненной s-орбитали. Вследствие такой геометрии реакции хиральных станиланов типа $RR'R''SnH$ происходят с сохранением конфигурации, как это было показано на многих примерах.

Время жизни радикала $R_3Sn\cdot$ сильно зависит от стерических эффектов заместителей R и изменяется от минимального для диффузионно-контролируемой димеризации $Me_3Sn\cdot$ до периода полураспада в один год для $[(Me_3Si)_2CH]_3Sn\cdot$ (Hudson, 1976). Важность изучения оловоорганических радикалов связана с их участием в качестве интермедиатов в реакциях органического синтеза.

Станилены R_2Sn представляют собой молекулы с координационным числом олова 2. С простыми алкильными или арильными заместителями R такие частицы (как и R_2C , R_2Si , R_2Ge) существуют только в виде реакционноспособных интермедиатов, вступающих в типичные для них реакции внедрения и присоединения:

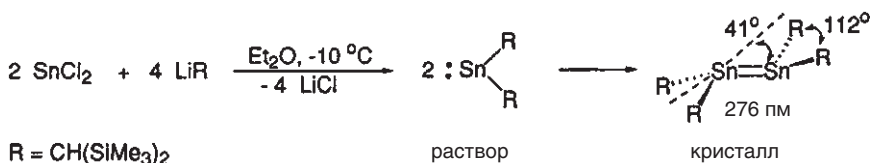


Объемистые заместители типа Ar = 2,4,6-триизопропилфенила позволяют выделить дистаннилен, который находится в равновесии с тримерной формой гексаарилтристаннана (Masamune, 1985):



Димеризация в растворе с образованием $\text{Ar}_2\text{Sn}=\text{SnAr}_2$ была доказана по наличию спутных сигналов от ^{117}Sn ($I = 1/2$) в спектре ЯМР ^{119}Sn .

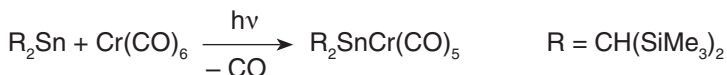
Станнилен, существующий в растворе при комнатной температуре в виде мономера, был получен при введении бис(триметилсилил)метильного заместителя (Lappert, 1976):



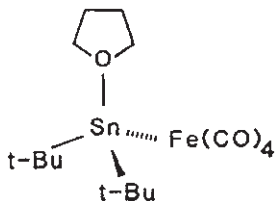
Таким же способом были получены аналогичные гермилен R_2Ge и плумбилен R_2Pb . Угловая структура станнилена была определена по наличию как симметричных, так и антисимметричных колебаний $\nu(\text{Sn}-\text{C})$ в ИК-спектре.

Транс-искажение дистаннена $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$ объясняется, как и в случае дисиленов, неклассической природой двойной связи (с. 151). Определяющим фактором для ее образования является возрастающая разница в геометрии и энергии s- и p-орбиталей тяжелых элементов, которая приводит к снижению s-характера гибридных орбиталей атома (с. 168). Другое следствие этой тенденции — заметный угол $\text{Sn}-\text{Sn}-\text{Sn}$ (156°) в недавно синтезированном тетра(суперсилил)тристанне $\text{R}_2\text{Sn}=\text{Sn}=\text{SnR}_2$ (Wiberg, 1999).

Увеличение координационного числа олова до 3 наблюдается при образовании комплексов **станниленов с переходными металлами**:

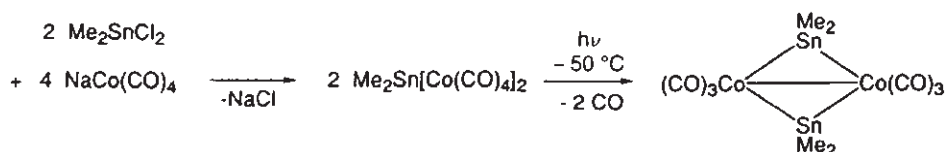


В случае менее стерически загруженных станниленов полученные комплексы присоединяют основание Льюиса, дополняя координационное число до 4 (Marks, 1973):

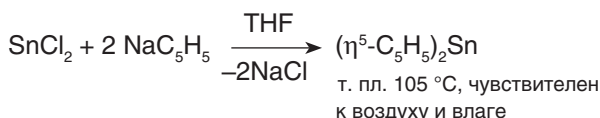


Данные мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn указывают, что атом олова в таких аддуктах имеет степень окисления IV. Соответственно металлоорганический фрагмент следует рассматривать как $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ (Zuckerman, 1973).

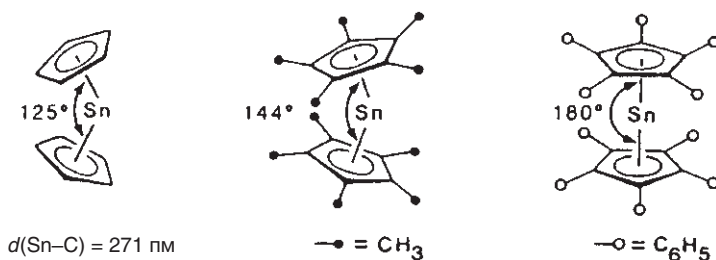
Фотолиз некоторых станнанных комплексов приводит к станниленовым мостикам $\mu\text{-R}_2\text{Sn}$ (Curtis, 1976):



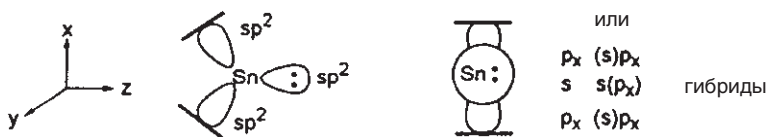
Первым органическим производным Sn^{II} был сэндвичевый комплекс бис(циклопентадиенил)олово — **станноцен** (Fisher, 1956):



Незамещенный станноцен $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ имеет скошенную структуру, которая постепенно переходит в аксиально-симметричную при увеличении стерического отталкивания заместителей, расположенных по периметру Cp-лиганда:



Скошенную структуру $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ можно объяснить в рамках модели Гиллеспи (отталкивания электронных пар валентной оболочки), если принять во внимание наличие неподеленной электронной пары на атоме олова. Однако для описания выравнивания сэндвича при замене органических групп необходимо учитывать не только электронный, но и стерический фактор. Наблюдаемый угол является компромиссом между оптимальной конфигурацией орбиталей олова и пространственным отталкиванием лигандов. Это можно представить на простой диаграмме валентных связей:

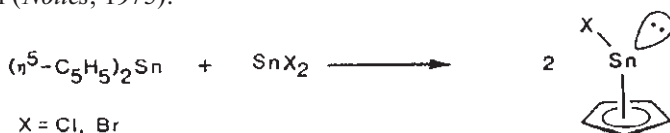


В скошенном станноцене центральный атом Sn^{2+} образует три sp^2 -гибридные орбитали, две из которых используются для σ -взаимодействия с заполненными a_1 -орбиталями Cp-лиганда (см. также с. 122), а на третьей располагается неподеленная пара электронов. Оставшаяся пустая p-орбиталь может участвовать в π -взаимодействии с заполненными e_1 -орбиталями Cp. При этом

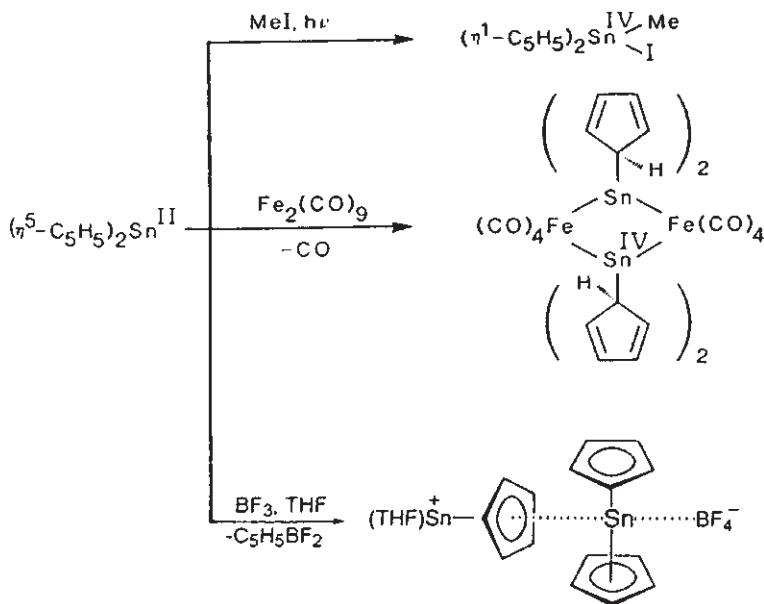
лиганды испытывают лишь незначительное стерическое отталкивание. В случае декафенилстанноцена объемистые заместители вынуждают молекулу принять аксиально-симметричную структуру. Теперь по симметрии только p_x -орбиталь атома олова подходит для σ -взаимодействия с лигандами, p_y и p_z участвуют в более слабом π -взаимодействии, а неподеленная электронная пара занимает s -орбиталь. Это описание сохраняет свою силу, если принять во внимание слабое смешивание p_x - и s -орбиталей. Умеренно объемистый лиганд C_5Me_5 приводит к структуре с промежуточным типом искажения.

Преимуществом линейной структуры является высокий s -характер неподеленной пары электронов, что соответствует тенденции тяжелых непереходных элементов к сохранению s -орбитали в негибридизованной форме. Высокая плотность s -электронов на атоме олова проявляется в спектрах ЯМР ^{119}Sn в виде смещения сигналов в сильное поле (с. 168). Наличие в спектре $(C_5Me_5)_2Sn$ констант спин-спинового взаимодействия $^3J(^{119}Sn, ^1H)$ указывает на ковалентную природу связи $Sn-Cp^*$. Подробное описание молекулярных орбиталей и электронной структуры сэндвичевых соединений непереходных элементов было предложено Ютци (*Jutzi*, 1999).

Реакции метатезиса позволяют получить полусэндвичевые комплексы со скошенной структурой, которую можно интерпретировать аналогичным образом (*Noltes*, 1975):



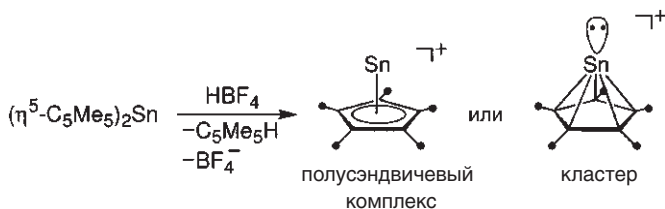
Разнообразие многочисленных реакций станноценов определяется возможностью изменения координации лиганда $\eta^5-C_5H_5 \rightarrow \eta^1-C_5H_5$, степени окисления $Sn^{II} \rightarrow Sn^{IV}$, а также отрыва $C_5H_5^-$ под действием кислот Льюиса:



Взаимодействие станноцена с BF_3 приводит не к аддукту $(C_5H_5)_2Sn \cdot BF_3$, как считалось ранее, а к потере одного из цикlopentadiенильных лигандов и ас-

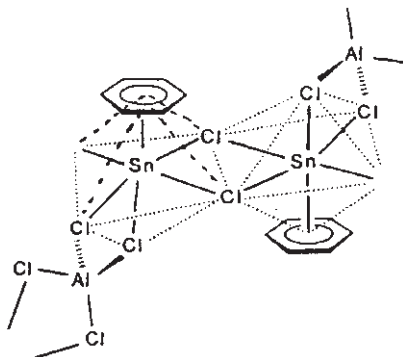
социации катиона $[(C_5H_5)Sn(THF)]^+$ со второй молекулой $(C_5H_5)Sn$ и анионом $[BF_4]^-$ (Zuckerman, 1985).

Протонирование и отщепление одного из лигандов $(C_5Me_5)_2Sn$ при действии HBF_4 дает полусэндвичевый комплекс (Jutzi, 1979):



Наиболее простое описание природы высокосимметричного катиона $[(C_5Me_5)Sn]^+$ — комбинация иона Sn^{2+} (с неподделенной электронной парой) и η^5 -электронного лиганда $[C_5Me_5]^-$, дополняющего электронную конфигурацию атома олова до октета. Однако ион $[(\eta^5-C_5Me_5)Sn]^+$ можно также рассматривать как кластер, строение которого подчиняется правилам Уэйда (с. 94). В этом случае Sn предоставляет два электрона для связывания кластера, а группа CH_3-C дает 3 скелетных электрона. Таким образом, получаем: $2(Sn) + 5 \cdot 3(CH_3-C) - 1(\text{заряд}) = 16$, т. е. 8 пар скелетных электронов, что для кластера с 6 вершинами должно соответствовать *нидо*-структуре ($n+2$). Именно такая структура — пентагональная пирамида с отсутствующей вершиной — наблюдается для иона $[(\eta^5-C_5Me_5)Sn]^+$.

Поскольку элементы Ga, In, Tl наравне с цикlopентадиенильными производными C_5H_5M образуют соединения типа $C_6H_6M^+$ (см. с. 122), вопрос о существовании **ареновых комплексов** возникает и для элементов 14-й группы (пара $C_5H_5M^+$ и $C_6H_6M^{2+}$ соответственно). Реакция $SnCl_2$ с аренами в присутствии $AlCl_3$ приводит к комплексам (арен) $Sn(AlCl_4)_2$ (арен) и (арен) $SnCl(AlCl_4)$ (Ammma, 1979). Соединения первого типа также были получены для свинца (см. с. 193), в то время как (арен) $SnCl(AlCl_4)$ обладает уникальной структурой с димерными фрагментами $Sn_2Cl_2^{2+}$.

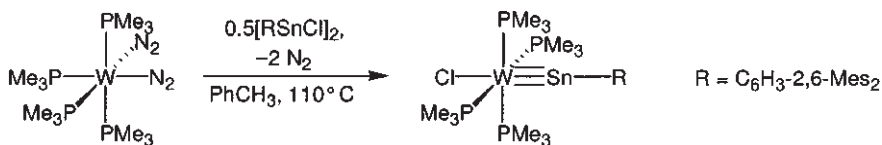


Фрагмент цепи $(C_6H_6)_2Sn_2Cl_2(AlCl_4)_2$ в кристалле. Основу составляют чередующиеся звенья $Sn_2Cl_2^{2+}$ и мостиковые ионы $AlCl_4^{2-}$. Слабокоординированные молекулы бензола дополняют конфигурацию олова до искаженного октаэдра. Примечательно, что значительную часть координационной сферы заполняют атомы хлора, образующие энергетически более выгодные взаимодействия с оловом.

Станнилидины RSn ($KЧ\ Sn = 1$), как и другие соединения RE ($E = C, Si, Ge$), встречаются только в виде димеров или комплексов с переходными металлами. Димер $RSnSnR$ был впервые получен Пауэром (Power, 2002) по аналогии с соединением германия (с. 165). Структура этой молекулы $2,6-Dipp_2-C_6H_3-SnSn-$

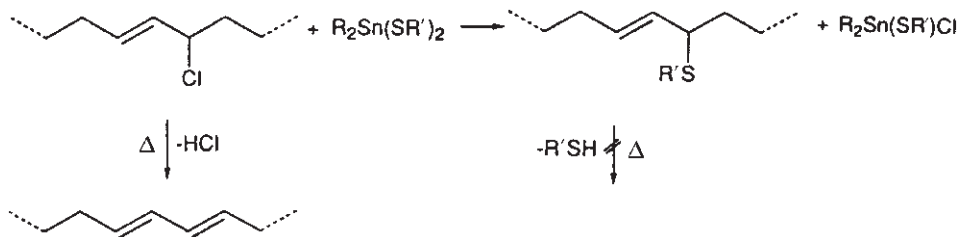
C_6H_3 -2,6-Dipp₂ (Dipp = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃) имеет значительное отклонение от линейной симметрии (угол Sn—Sn—C = 125°).

Первый станилидиновый комплекс был синтезирован Филиппоу (Filippou, 2003). Линейность фрагмента W—Sn—C и чрезвычайно короткое W—Sn-расстояние указывают на наличие тройной связи W≡Sn в этой молекуле.



Промышленное значение оловоорганических соединений

Органические производные олова имеют замечательные практические свойства, позволяющие применять их во многих областях. С 1950 г. объем промышленного производства оловоорганических соединений увеличился в 50 раз, причем 60% составляют **стабилизаторы** поливинилхлорида, 30% — **биоциды**, а оставшиеся 10% приходятся на различные специальные области, например на разработку противоопухолевых препаратов (Gielen, 1996). Стабилизаторами ПВХ являются комплексы типа $R_2\text{SnX}_2$ (например: $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO-}i\text{-C}_9\text{H}_{17})_2$), которые замедляют отщепление HCl в процессе термической обработки ПВХ при 180–200 °C путем замещения реакционноспособных аллильных атомов хлора на тиогликолевые группы. В полученном ПВХ оловоорганические соединения служат УФ-стабилизаторами благодаря своей способности к обрыву цепных радикальных реакций.



Другая область применения производных олова — покрытие стекла тонкой пленкой SnO_2 при высокотемпературной (400–500 °C) обработке с помощью Me_2SnCl_2 .

Соединения типа $R_3\text{SnX}$ (например, Cy_3SnOH , $(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, $\text{Ph}_3\text{SnOOCCH}_3$, $n\text{-Bu}_3\text{SnOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) используются в качестве биоцидов для контроля роста бактерий, фунгицидов или в более общем случае в качестве реагентов против грамположительных бактерий. Полный распад биоцидов дает нетоксичный SnO_2 , что привело к повсеместному использованию таких реагентов. С другой стороны, возможное образование ионов $R_3\text{Sn}^+\text{aq}$ представляет опасность для окружающей среды.

Токсичность соединений олова увеличивается с количеством алкильных заместителей и падает при увеличении длины цепи. Максимальную опасность, таким образом, представляют вещества, способные разлагаться с образова-

нием иона $\text{Me}_3\text{Sn}^+\cdot\text{aq}$. В настоящее время жестко контролируется также широкое использование реагентов на основе трибутилолова (ТБО), таких как Bu_3SnX (Rouhi, 1998).

Несмотря на чрезвычайную эффективность, применение оловоорганических реагентов в синтезе в настоящее время вызывает все возрастающую критику. Особенно это касается таких областей, как медикаменты и пищевые добавки. Существует даже так называемая «борьба с тиранией олова» — поиск новых источников радикалов, не содержащих металлов (Walton, 1998).

8.4. Органические соединения свинца

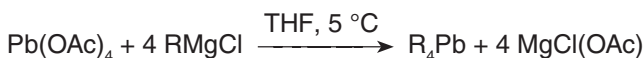
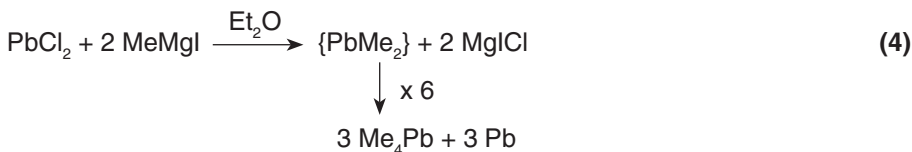
Запрет на использование тетраэтилсвинца в качестве антидетонационной добавки к бензину был тяжелым ударом для индустрии. На производство этого реагента приходилось 20% мировой добычи свинца. После этого события исследования органической химии Pb приобрели более фундаментальный, чем прикладной характер. По сравнению с элементами-гомологами C, Si, Ge, Sn большой радиус свинца делает выгодными высокие координационные числа 5–8. В соответствии с металлическим характером свинца органические производные Pb в полярных средах часто диссоциируют на ионы. Тенденция к образованию свинцом связей элемент–элемент снижена практически до нуля ($D(\text{Pb}–\text{Pb}) = 100$ кДж/моль).

В свете того что для неорганических соединений свинца наиболее стабильной степенью окисления является Pb^{II} , удивительна та легкость, с которой органические производные Pb^{II} диспропорционируют на Pb^0 и Pb^{IV} . С энергетической точки зрения связь **Pb–C** можно охарактеризовать как **слабую и легко поляризуемую** ($D(\text{Pb}–\text{C}) = 130$ кДж/моль), что благоприятствует как ионным, так и радикальным реакциям.

Спектроскопия ЯМР свинецорганических соединений основана на использовании изотопа ^{207}Pb (23%, $I = 1/2$). Химические сдвиги ЯМР ^{207}Pb располагаются в широком интервале (около 1300 м. д.), причем факторы, определяющие положение сигналов, аналогичны упомянутым ранее для оловоорганических соединений. Константы спин-спинового взаимодействия $^2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H})$ можно получить из спектров ЯМР ^{207}Pb и ^1H (по сателлитным сигналам ^{207}Pb). Значения констант изменяются от 62 (Me_4Pb) до 115 Гц ($\text{Me}_2\text{Pb}(\text{асас})_2$) и косвенно отражают вклад $\text{Pb}(6s)$ -орбитали в связь $\text{Pb}–\text{CH}_3$.

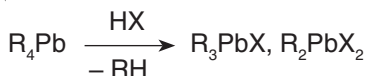
8.4.1. Органические соединения Pb^{IV}

Синтез и свойства



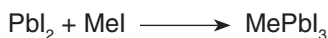
Свойства соединений типа R_nPbX_{4-n} ($X = \text{Hal}, \text{OH}, \text{OR}, \text{NR}_2, \text{SR}, \text{H}$ и др.) не сильно отличаются от соответствующих производных олова, хотя реакции с ними, как правило, протекают в более мягких условиях.

Органические **галогениды свинца** R_nPbX_{4-n} можно получить расщеплением связи $Pb-C$ галогенами или, еще лучше, галогеноводородами или тионилхлоридом:



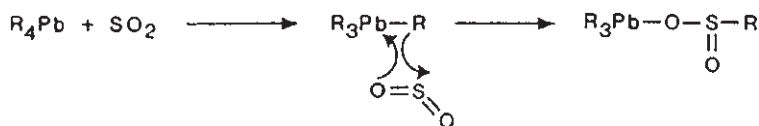
Реакция HCl с Ph_4Pb протекает в 60 раз быстрее, чем с Ph_4Sn .

Соединения $RPbX_3$ по своей природе близки к неорганическим солям PbX_4 и поэтому менее стабильны. Их можно получить окислительным присоединением RI к PbI_2 :

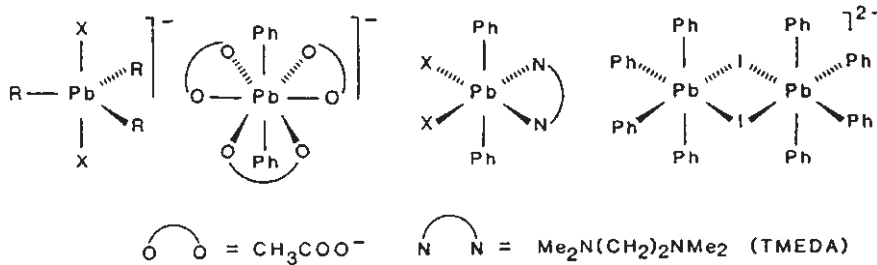


R_3PbX и R_3PbX_2 существуют в растворе в виде сольватированных мономеров, однако в твердой фазе по аналогии с соединениями олова они образуют цепи с галогенидными мостиками. Тенденция к ассоциации проявляется сильнее для соединений свинца — их органические карбоксилаты ($X = \text{RCOO}$) также образуют полимерные цепи.

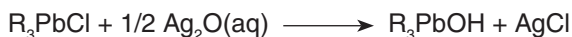
Внедрение SO_2 по связи $Pb-C$ дает **органические сульфинаты свинца**:



Легкость увеличения координационного числа Pb можно проиллюстрировать существованием множества комплексных ионов, например:

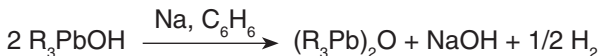


Органические гидроксиды свинца $R_nPb(OH)_{4-n}$ образуются при гидролизе соответствующих хлоридов:

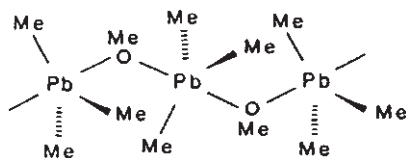
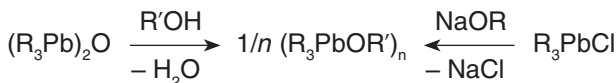


Соединения типа $R_2Pb(OH)_2$ имеют амфотерную природу. Они находятся преимущественно в форме аниона $[R_2Pb(OH)_3]^-$ при $pH > 10$, в нейтральной форме $R_2Pb(OH)_2$ при $8 < pH < 10$, в виде катиона $[R_2Pb(OH)_2]^{2+}$ при $5 < pH < 8$ и катиона

$[R_2Pb(aq)]^{2+}$ при $pH < 5$. Из R_2PbCl_2 в других средах образуется дикатион R_2Pb^{2+} _{раств.}. Ион R_2Pb^{2+} изоэлектронен R_2Ti^{+} и R_2Hg и имеет линейную структуру. Конденсация органических гидроксидов свинца с образованием **плюмбоксанов** происходит с трудом и требует постоянного удаления воды из реакционной смеси. Этого можно добиться перегонкой или реакцией с избытком металлического натрия:

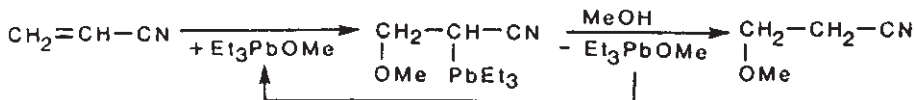


Соответственно плюмбоксаны легко претерпевают гидролитическое расщепление. В присутствии спиртов из них образуются **органические алкоголяты свинца**, которые имеют цепочечную полимерную структуру в твердой фазе:

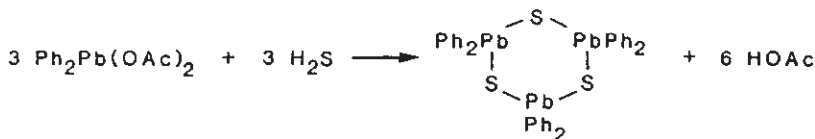
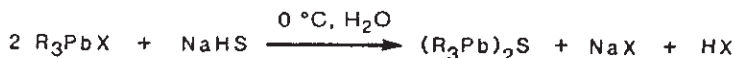


полимерные цепи $(Me_3PbOMe)_n$

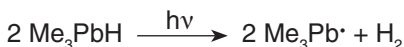
Такие алкоголяты присоединяются к полярным двойным связям $C=C$ (**оксиплюмбирование**, Davies, 1967). Действие $MeOH$ на аддукт регенерирует R_3PbOMe , который таким образом работает как катализатор присоединения метанола к связям $C=C$:



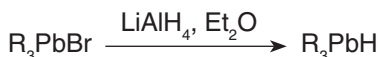
Свинец, как и олово, имеет высокое сродство к сере, поэтому связи $Pb-S$ устойчивы в водной среде:



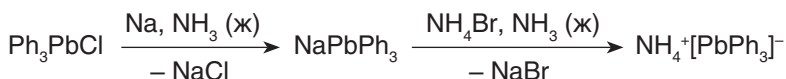
Органические гидриды R_nPbH_{4-n} иллюстрируют снижение химической стабильности соединений при переходе от олова к свинцу. В то время как Me_3SnH устойчив при комнатной температуре в инертной среде, Me_3PbH распадается уже при $-40^\circ C$, давая Pb , H_2 , CH_4 и $Me_3Pb-PbMe_3$. Разложение ускоряется на свету:



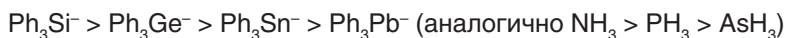
Молекулы с объемистыми алкильными группами, например Bu_3PbH , несколько более устойчивы термически, однако чрезвычайно чувствительны к воздуху и свету. $\text{R}_n\text{PbH}_{4-n}$ можно синтезировать следующими методами:



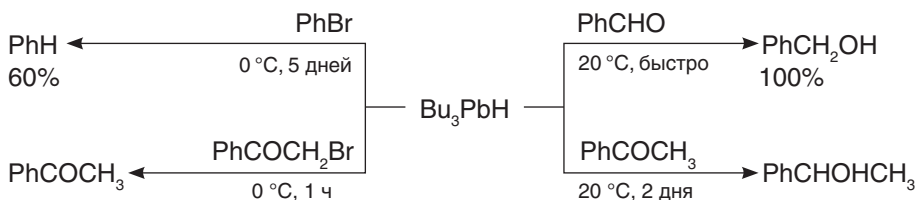
Реакция **анионов R_3Pb^-** со слабыми донорами протонов **не приводит** к гидридам свинца:



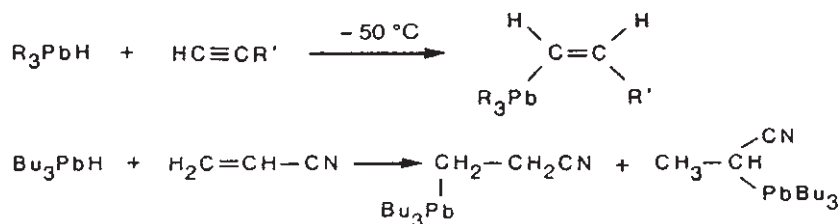
На основе этой и аналогичных реакций элементов 14-й группы можно составить ряд уменьшения **сродства к протону**:



Высокая реакционная способность связи Pb—H позволяет восстанавливать галогенопроизводные и карбонильные соединения с помощью R_3PbH в мягких условиях:



Для реакций с галогенопроизводными предполагается радикальный механизм, однако при восстановлении карбонильных групп нельзя исключить и полярное присоединение к связи C=O . **Гидроплюмбирование** алкинов и сопряженных алкенов протекает в мягких условиях:



среда	механизм			
Et_2O , 0°C	радикальный	92	:	8
BuCN , 20°C	полярный	24	:	76

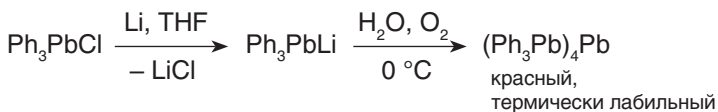
Как показывают эксперименты, изменение среды может привести к переходу от радикального к полярному механизму реакции с соответствующим

изменением соотношения продуктов. Гомолитическое гидроплюмбирование не требует добавления радикальных инициаторов, так как самопроизвольный распад связи Pb—H протекает с заметной скоростью уже при 0 °С. Для сравнения — присоединение Bu_3SnH к $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ не наблюдается в отсутствие радикальных агентов (0% за 5 ч при 0 °С), что еще раз демонстрирует устойчивость производных олова. Несмотря на большую реакционную способность, гидриды свинца так и не нашли широкого применения в органическом синтезе из-за своей токсичности.

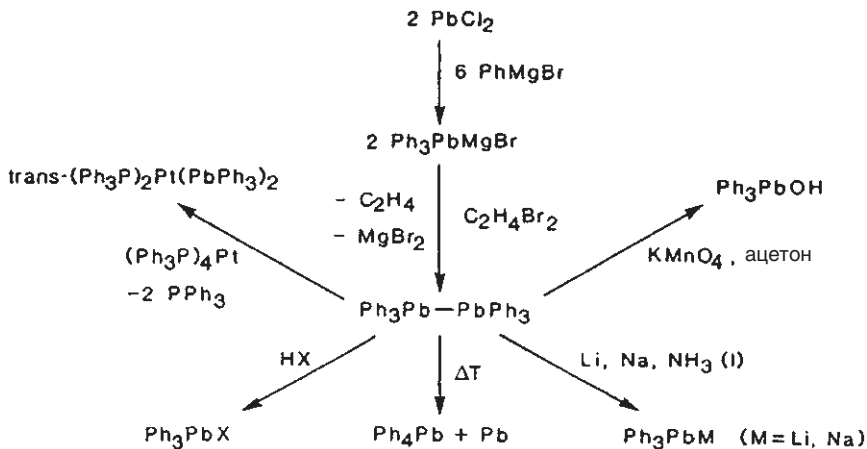
8.4.2. Органические соединения Pb^{III} , Pb^{II} и Pb^{I}

К соединениям этого класса относятся: плюмбил-радикалы $\text{R}_3\text{Pb}^\cdot$, полиплюмбаны $\text{R}(\text{R}_2\text{Pb})_n\text{R}$, плюмбены R_2Pb и плюмбины RPb .

Из-за низкой энергии связи Pb—Pb производные с фрагментами Pb_n были охарактеризованы всего в нескольких случаях. Кроме уже упомянутых диплюмбанов $\text{R}_3\text{Pb—PbR}_3$ следует отметить свинцовые аналоги пропана и неопентана (*cyclo*-Hex) $_8\text{Pb}_3$ (Dräger, 1986) и $(\text{Ph}_3\text{Pb})_4\text{Pb}$. Последний был получен необычной реакцией:

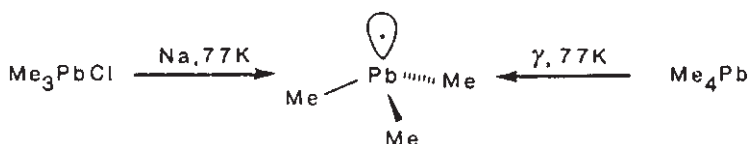


Гексаарилдиплюмбаны, легкодоступные из реагентов Гриньяра и PbCl_2 (van der Kerk, 1970), вступают в дальнейшие реакции, давая различные классы свинецорганических соединений:



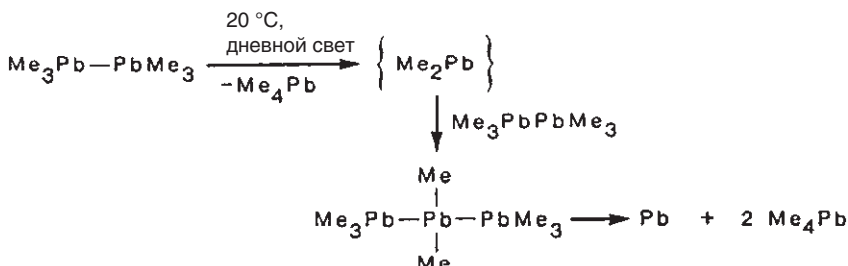
Несмотря на низкую энергию связи Pb—Pb нет никаких свидетельств в пользу диссоциативного равновесия типа $\text{R}_3\text{Pb—PbR}_3 \rightleftharpoons 2\text{R}_3\text{Pb}^\cdot$. В частности, раствор гекса(мезитил)диплюмбана в бифениле остается диамагнитным вплоть до температуры его разложения (около 300 °С), что можно объяснить недостаточным отталкиванием заместителей в димере (из-за длины связи Pb—Pb) и неэффективной резонансной стабилизации мономерного радикала.

Тем не менее, плюмбил-радикалы $\text{R}_3\text{Pb}^\cdot$ были успешно генерированы другими методами и изучены с помощью ЭПР-спектроскопии при низкой температуре:



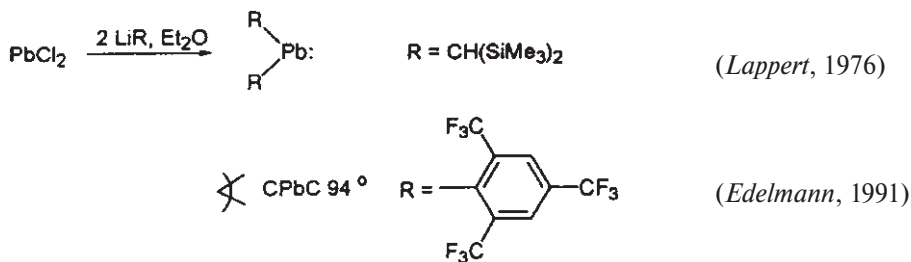
Как и родственные радикалы $\text{Me}_3\text{E}^{\cdot}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, но не C), триметилплюмбил-радикал имеет пирамидальное строение (с. 155).

Плюмбилены R_2Pb образуются в виде реакционноспособных интермедиатов при разложении олигоплюмбанов:

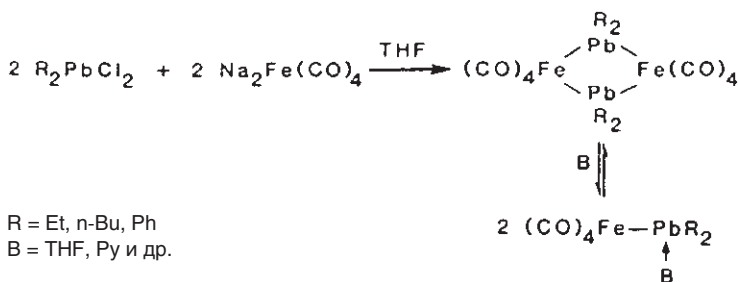


Спонтанное разложение плюмбилена Me_2Pb на Pb и Me_4Pb указывает на значительно большую стабильность степени окисления Pb^{IV} для органических производных свинца. Такое отличие от неорганических соединений, в которых наиболее устойчива форма Pb^{II} , обусловлено высокой электроотрицательностью неорганических групп ($\text{N}, \text{O}, \text{Hal}$). Наведенный ими высокий заряд на атоме свинца $\text{Pb}^{\delta+}$ приводит к заметному сжатию $6s$ -орбитали относительно $6p$, что в свою очередь не позволяет ей участвовать в sp^3 -гибридизации (эффект «инертной пары s -электронов»). В случае же органических соединений такая гибридизация возможна благодаря низкому положительному заряду $\text{Pb}^{\delta+}$ (Schleyer, 1993).

Специальные методы позволяют получить диамагнитные органические производные Pb^{II} . Так, кинетически инертные плюмбилены образуются при использовании объемистых заместителей:

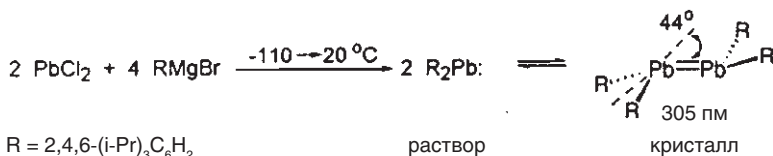


Как и производные Sn^{II} , плюмбилены могут образовывать комплексы с переходными металлами (пример: $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{Pb}=\text{Mo}(\text{CO})_5$). Менее стерически затрудненные комплексы плюмбиленов координируются как монодентатные лиганды и связывают дополнительную молекулу основания Льюиса В (Marks, 1973) или образуют мостиковые связи:



В последнем случае определение степени окисления элементов весьма проблематично. Аргументами в пользу Pb^{IV} и $\text{Fe}^{-\text{II}}$ являются высокая стабильность тетракарбонилферрата $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (с. 342) и предпочтительность высокой степени окисления для органических производных свинца. Интересно, что первые комплексы переходных металлов с мостиковыми фрагментами R_2Pb были получены еще в 1947 г. (Hein, 1947).

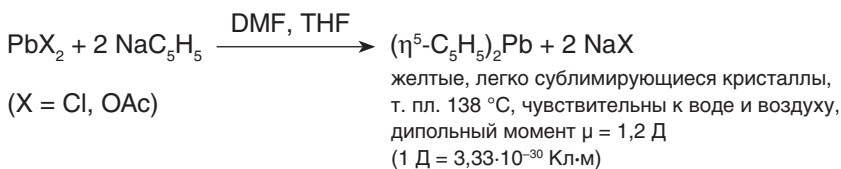
Как и для других частиц R_2E ($\text{E} = \text{Si} - \text{Sn}$), положение равновесия мономер–димер для п्लомбиенов представляет особый интерес, поскольку имеет непосредственное отношение к вопросу о существовании двойной $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -связи $\text{Pb}=\text{Pb}$. Соединения R_2Pb с заместителями $\text{R} = 2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ или $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ мономерны даже в твердой фазе, однако в случае $\text{R} = 2,4,6\text{-(i-Pr)}_3\text{C}_6\text{H}_2$ происходит димеризация (Weidenbruch, 1999):



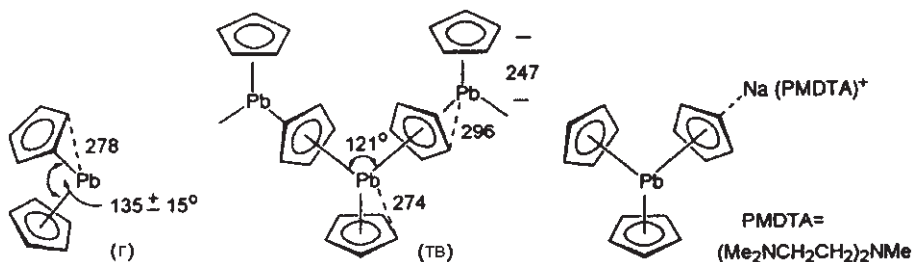
Таким образом, формально, **двойные связи $\text{E}=\text{E}$** наблюдаются для всех элементов 14-й группы **C, Si, Ge, Sn и Pb**. Наиболее отчетливой тенденцией в этом ряду является уменьшение энергии двойной связи, что требует все более тщательной стерической защиты. Низкая способность п्लомбиенов к димеризации связана, по-видимому, с энергетическим и пространственным несоответствием 6s- и 6p-орбиталей, взаимодействие которых необходимо для образования димера. Сжатие 6s-оболочки обусловлено не только высоким зарядом ядра Pb, но и релятивистскими эффектами (Пуукко, 1988). Более подробная информация о релятивистских эффектах в элементоорганической химии дана на с. 244.

На этом примере можно еще раз продемонстрировать отсутствие прямой корреляции между длиной связи и ее порядком (с. 126). Так, длина «неклассической двойной связи» $\text{Pb}=\text{Pb}$ в диплюмбене (305 пм) больше, чем одинарной связи $\text{Pb}-\text{Pb}$ (285–290 пм) в диплюмбанах (Dräger, 1986)!

Отдельно необходимо упомянуть такое соединение Pb^{II} , как **плюмбоцен** (Fisher, 1956):



В газовой фазе в соответствии с наличием дипольного момента плюмбоцен имеет скошенную структуру напоминающую станноцен. Однако в кристаллическом состоянии происходит ассоциация в полимерные цепи (Hanusa, 1998):



Фрагмент этой полимерной структуры можно также обнаружить в комплексных анионах, образующихся при присоединении C₅H₅⁻ к плюмбоцену (Wright, 1997):

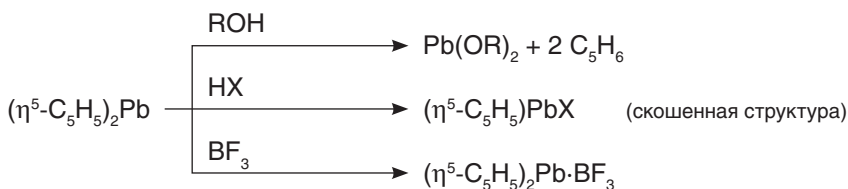


Помимо [Pb(C₅H₅)₃]⁻ известны также более тяжелые агрегаты — анион [Pb₂(C₅H₅)₅]⁻ и циклический [Pb(C₅H₅)₂]₆. Наличие таких «ат»-комплексов объясняет заметную проводимость растворов плюмбоцена в эфирах (Strohmeier, 1962):

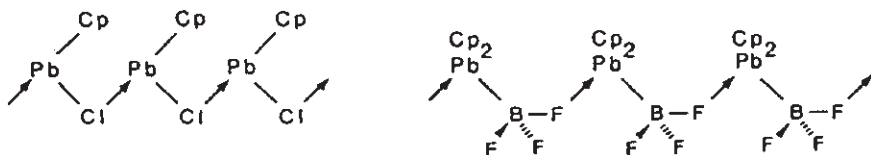


Катион в этом равновесии является аналогом частиц (C₅Me₅)E⁺ (E = Ge, Sn), которые были выделены с некоторыми противоионами.

Реакции плюмбоцена и станноцена схожи:



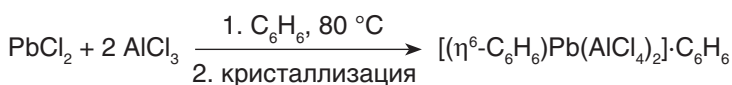
Высокая температура плавления (C₅H₅)₂Pb·BF₃ и (C₅H₅)PbCl (330 °C) указывает на их полимерную структуру (Puddephatt, 1979):



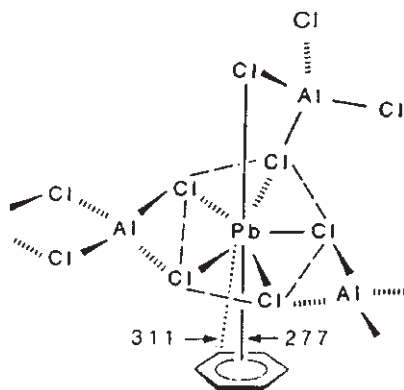
В реакции присоединения MeI плюмбоцен в отличие от станноцена стремится сохранить низкую степень окисления Pb^{II}:



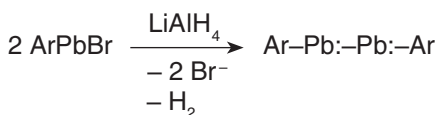
Непрочность η^6 -координации аренов с непереходными элементами можно продемонстрировать и для свинца Pb^{II} (Ammal, 1974):



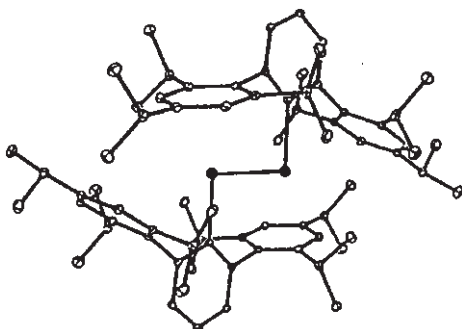
Структуру этого комплекса можно представить как цепочку чередующихся ионов Pb^{II} и тетраэдров AlCl_4^- . Координационную сферу свинца дополняет еще один бидентатный анион AlCl_4^- и молекула бензола (η^6 -координация). Расстояния $\text{Pb}-\text{C}$ в комплексе значительно больше, чем в плумбоцене, что указывает на слабое взаимодействие Pb –арен. Вторая молекула бензола находится вне координационной сферы свинца.



Плюмбины RPb , частицы содержащие Pb^{I} , до сих пор известны только в виде лигандов в комплексах типа $\text{Ar}-\text{Pb}\equiv\text{ML}_n$ (Filippou, 2004) и в димерах — «диплюмбинах» $\text{Ar}-\text{PbPb}-\text{Ar}$ (Power, 2000).



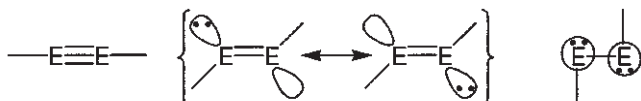
Ar = 2,6-(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃
 $d(\text{Pb}-\text{Pb}) = 319 \text{ пм}$
 $\angle \text{C-Pb-Pb} = 94^\circ$



Как следует из строения $\text{Ar}-\text{PbPb}-\text{Ar}$, кратный характер связи металл–металл полностью отсутствует: расстояние $\text{Pb}-\text{Pb}$ в диплюмбинах превышает даже нормальную одинарную связь $\text{Pb}-\text{Pb}$ (308 пм), а угол $\text{C}-\text{Pb}-\text{Pb}$ приближается к 90° .

Поскольку соединения типа $\text{Ag}-\text{EE}-\text{Ag}$ известны для всех элементов 14-й группы, интересно проследить тенденцию изменения геометрии и природы связи с увеличением атомного номера (Power, 2004).

$\text{Ag}-\text{EE}-\text{Ag}$	C	Si	Ge	Sn	Pb
$\angle \text{C}_{\text{Ag}}-\text{E}-\text{E}$, град.	180	137	129	125	94
$d(\text{E}-\text{E})$, пм	120	206	228	267	319
$d(\text{E}-\text{E})$ в простом веществе, пм	154	232	244	277	290



Гибридизация элемента: sp

$\approx sp^2$

нет

Межатомные расстояния и валентные углы показывают, что в отличие от алкинов $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$, безусловно имеющих тройную связь, диплюмбины $\text{Ag}-\text{PbPb}-\text{Ag}$ характеризуются наличием только одинарной связи $\text{Pb}-\text{Pb}$, а соединения $\text{Ag}-\text{EE}-\text{Ag}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) занимают промежуточное положение между этими предельными случаями. Наблюдаемая тенденция соответствует правилу Бента (с. 168), согласно которому уменьшение электроотрицательности элемента увеличивает его тенденцию к образованию связей с высоким вкладом p -орбиталей. Так, атом углерода в алкине имеет sp -гибридизацию, а связь $\text{Pb}-\text{Pb}$ в диплюмбине образована чистыми p -орбиталями — инертная пара электронов занимает $6s$ -оболочку. Дисилин, дигермин и дистаннин можно приблизительно описать моделью sp^2 -гибридизации. Таким образом, порядок связи $\text{E}-\text{E}$ уменьшается с увеличением атомного номера.

8.4.3. Органические соединения свинца в окружающей среде

Теоретически органические производные свинца могут применяться в тех же областях, что и соединения олова. Однако **токсичность** таких производных является сильным аргументом против их использования в качестве биоцидов или стабилизаторов полимеров. Этот недостаток долгое время игнорировали в области добавок к топливу, и только в последние годы были введены соответствующие ограничения.

Как и в случае производных Hg и Sn , наибольшую токсичность имеют полиалкилированные катионы свинца типа R_2Pb^{2+} и R_3Pb^+ . Эти частицы образуются при **биометилировании** неорганических соединений и при метаболизме свинецорганических производных в организме. R_3Pb^+ выступает в качестве ингибитора окислительного фосфорилирования и работы глутатионтрансфераз. R_2Pb^{2+} блокирует ферменты, содержащие две близкорасположенные тиольные группы. Ионы Pb^{2+} накапливаются в костной ткани, замещая Ca^{2+} . **Хелатная терапия**, к сожалению, непригодна для выведения производных свинца из организма, так как комплексообразующие лиганды типа пентаацетата диэтилентриамина или пеницилламина только облегчают передвижение катионов Pb^{2+} в скелете.

9 Элементоорганические соединения подгруппы азота (группа 15)

Широкий обобщающий термин «элементоорганическая химия» хорошо подходит для соединений элементов 15-й группы Периодической системы, поскольку свойства органических производных неметалла фосфора, полуметаллов мышьяка и сурьмы и металла висмута действительно имеют много общего.

С точки зрения практического применения, органическая химия As, Sb и Bi не так развита, как химия аналогичных соединений элементов 13-й и 14-й групп. В частности, такая важная реакция, как присоединение элементоорганических гидридов к кратным связям (гидроборирование, гидроалюминирование, гидросилилирование, гидростаннирование), не имеет особого значения для элементов 15-й группы, поскольку их гидриды весьма неустойчивы. Огромный интерес к фармакологической активности производных мышьяка быстро угас с появлением антибиотиков. Другие потенциальные сферы применения сильно ограничены **высокой токсичностью As, Sb и Bi**, хотя соединения мышьяка в настоящее время используются при производстве полупроводников по технологии MOCVD.

С фундаментальной точки зрения, соединения типа R_3E ($E = P, As, Sb$) наиболее интересны в качестве **σ -донорных/ π -акцепторных лигандов для комплексов переходных металлов**. Другой областью интенсивных исследований являются молекулы, содержащие кратные связи $E=C$ и $E=E$ ($E = P, As, Sb, Bi$). Элементоорганические соединения подгруппы азота часто обладают необычным, интересным строением, однако имеют ограниченное практическое значение, что позволяет назвать эту область «химией для химиков».

Наблюдаемое разнообразие соединений элементов 15-й группы частично объясняется наличием двух стабильных степеней окисления E^{III} и E^V , для каждой из которых имеются свои наборы производных. Напротив, для элементов 13-й и 14-й групп соединения со степенью окисления ниже основной (E^{III} и E^{IV}) весьма экзотичны. Характерными особенностями химии P, As, Sb, Bi являются легкость изменения координационного числа, большой простор для вариации заместителей у центрального атома (например, в случае R_nEX_{5-n} , $n = 1-4$), а также образование олигомеров и полимеров за счет кислотно-основных льюисовских взаимодействий и реакций конденсации.

Как и для большинства других элементоорганических соединений, энергия связей $E-E$, $E-C$ и $E-H$ уменьшается в подгруппе азота с увеличением атомного номера, т.е. в ряду: $E = P > As > Sb > Bi$ (с. 20). Полярность связи возрастает в том же ряду.

В то время как спектроскопия **ЯМР ^{31}P** является сегодня рутинной процедурой, использование **ЯМР ^{75}As** (100%, $I = 3/2$) до сих пор используются редко. Строение сурьмы удобно исследовать с помощью γ -резонансной (**мессбауэровской**) **^{121}Sb -спектроскопии**.

В отличие от гл. 7 и 8 в гл. 9 химия As, Sb и Bi изложена без разделения по элементам. Соединения фосфора упомянуты в этой главе только для сравнения с более тяжелыми гомологами.

9.1. Органические соединения E^V (E = As, Sb, Bi)

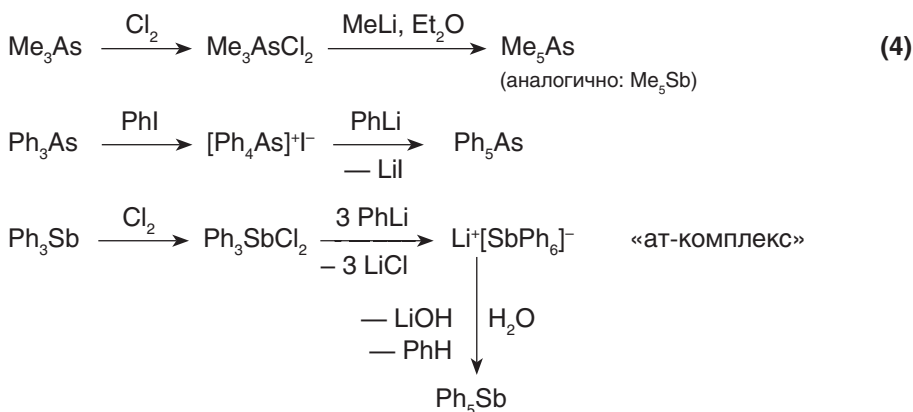
В таблице представлены примеры различных соединений E^V и их номенклатурные названия по родоначальному производному (R = H). При этом необходимо отметить, что сами гидриды элементов в степени окисления E^V неизвестны. Звездочкой указаны соединения, строение которых подтверждено рентгеноструктурным анализом.

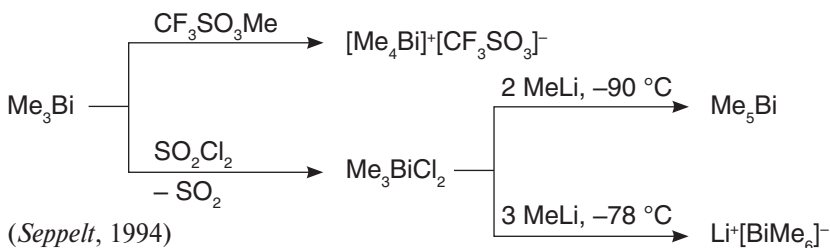
	As ^V	Sb ^V	Bi ^V
[R ₅ E] ⁻	Li ⁺ [As(2,2'-PhPh) ₃] ⁻	Li ⁺ [SbPh ₆] ⁻	*Li ⁺ [BiMe ₆] ⁻
R ₅ E	*Ph ₅ As (арсоран или λ ⁵ -арсан)	*Ph ₅ Sb (стиборан или λ ⁵ -стибан)	*Me ₅ Bi (висморан или λ ⁵ -висмутан)
[R ₄ E] ⁺	[Me ₄ As] ⁺ Br ⁻ (арсоний)	[Ph ₄ Sb] ⁺ [BF ₄] ⁻ (стибоний)	*[Me ₄ Bi] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻ (висмутоний)
R ₄ EX	Me ₄ AsOMe	*Me ₄ SbF, Ph ₄ SbOH	Ph ₄ BiONO ₂
R ₃ EX ₂	*Me ₃ AsCl ₂ (Ph ₃ AsO·H ₂ O) ₂	*Me ₃ SbF ₂ Ph ₃ Sb(OMe) ₂	*Ph ₃ BiCl ₂ Ph ₃ BiO
R ₂ EX ₃	Me ₂ AsCl ₃ *Me ₂ AsO(OH) (арсиновая кислота)	*Ph ₂ SbBr ₃ Ph ₂ SbO(OH) (стибиновая кислота)	
REX ₄	PhAsCl ₄ PhAsO(OH) ₂ (арсоновая кислота)	MeSbCl ₄ PhSbO(OH) ₂ (стибионовая кислота)	

9.1.1. Соединения типа R₅E

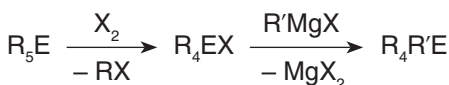
Синтез

Поскольку галогениды EX₅ — сильные окислители, соединения типа R₅E нельзя получить прямой реакцией EX₅ с RLi или RMgX. Вместо этого необходимо использовать двухстадийный метод:





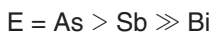
Эти реакции можно также использовать для синтеза смешанных соединений $\text{R}_3\text{ER}'_2$, однако для получения $\text{R}_4\text{ER}'$ нужно использовать более сложный путь:



Производные с тремя различными заместителями получают так:



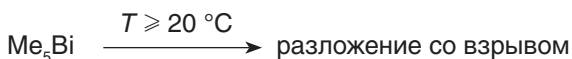
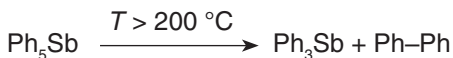
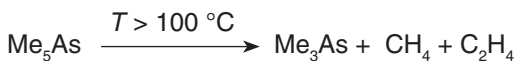
В реакциях присоединения $\text{R}'\text{X}$ к R_3E наблюдается следующая селективность:



Присоединение ArX катализируется AlCl_3 .

Строение и свойства

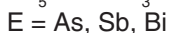
Термическая стабильность R_5E убывает в ряду $\text{E} = \text{As} > \text{Sb} \gg \text{Bi}$ и $\text{R} = \text{арил} > \text{алкил}$:



Соединения пятивалентного мышьяка и сурьмы R_5E значительно более устойчивы к кислороду, чем трехвалентные R_3E , однако пентаалкильные производные легко разлагаются водой:



Характерной особенностью R_5E является легкое образование **оний-катионов**:

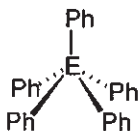
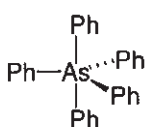


и **ат-комплексов**:

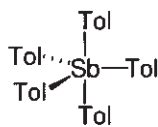


Интересным, хотя и не до конца понятным феноменом является цвет высокоалкилированных соединений висмута: Me_5Bi имеет яркую фиолетовую окраску в отличие от белого Me_3BiCl_2 . Одно из возможных объяснений — проявление в видимом спектре полосы переноса заряда $\text{Me} \rightarrow \text{Bi}$.

Частицы Me_4Bi^+ , Me_5Bi и BiMe_6^- имеют структуру тетраэдра, тригональной бипирамиды и октаэдра соответственно, что согласуется с теорией отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи). Однако это далеко не так тривиально, как кажется, поскольку пентаарильные производные Ar_5E в твердой фазе могут иметь геометрию тетрагональной пирамиды.



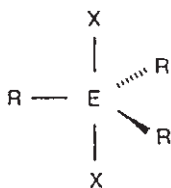
$\text{E} = \text{Sb, Bi}$



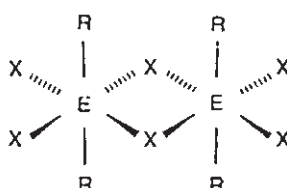
Объяснение такого поведения эффектами упаковки весьма примитивно, однако позволяет сделать некоторые важные выводы (*Dance*, 1996). Фактически это означает, что энергии двух структур — тригональной бипирамиды и тетрагональной пирамиды — очень близки. Об этом также свидетельствует эквивалентность всех протонов в спектре ЯМР ^1H Me_5E даже при -100°C . Обмен между аксиальными и экваториальными заместителями, для которого требуется только изменение валентных углов (**псевдовращение Берри**), имеет низкий барьер активации. Квантовохимические расчеты показывают, что конфигурационные изомеры Me_5Sb отличаются лишь на 7 кДж/моль, причем минимум соответствует тригональной бипирамиде. Тетрагонально-пирамидальная структура Ph_5Sb и Ph_5Bi , возможно, также связана с кулоновским отталкиванием лигандов (*Haaland*, 1998).

9.1.2. Производные $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$

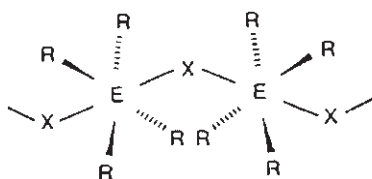
Если производные мышьяка и сурьмы содержат не только органические группы R, но и заместители X с неподеленными электронными парами ($\text{X} = \text{Hal}$, OH , OR и т. д.), их структурная химия становится более сложной. Известно как минимум четыре варианта организации соединений $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$. Образование конкретного изомера определяется количеством и природой заместителей R и X:



ковалентная мономерная структура:
тригональная бипирамида
с электроотрицательными группами
в аксиальных положениях.
Пример: Me_3AsCl_2

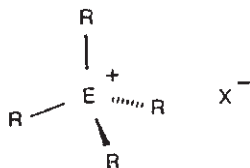


ковалентная димерная структура:
два октаэдра с общим ребром
и органическими группами
в аксиальных положениях.
Пример: Ph_2SbCl_3

**ковалентная полимерная структура:**

октаэдры, соединенные вершинами с галогенидными мостиками.

Пример: Me_4SbF

**ионная структура:**

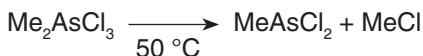
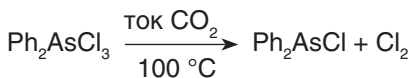
тетраэдр.

Примеры: $\text{Ph}_4\text{AsI} = [\text{Ph}_4\text{As}]^+ \text{I}^-$,

$\text{Me}_2\text{SbCl}_3 = [\text{Me}_4\text{Sb}]^+ [\text{SbCl}_6]^-$

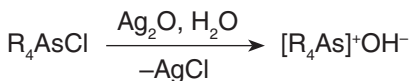
Помимо рентгеноструктурного анализа координационное состояние сурьмы в некоторых производных было определено с помощью мессбауэровской спектроскопии ^{121}Sb . Здесь уместно отметить, что, несмотря на изомерию, хиральные катионы арсония и стибония $[\text{RR}'\text{R}''\text{R}'''\text{E}]^+$, как правило, **конфигурационно стабильны**.

Термическая стабильность соединений $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$ уменьшается с уменьшением n . Нагревание приводит к расщеплению (реакции, обратной присоединению), описанному в разд. 9.1.1:



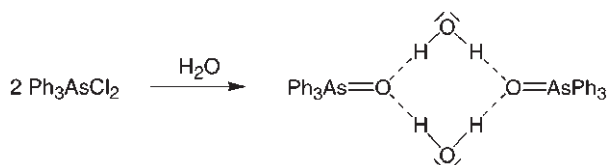
Некоторые лабильные галогениды $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$ можно стабилизировать в виде аддуктов с основаниями Льюиса, например $\text{MeSbCl}_4 \cdot \text{Py}$.

Замещение галогенов (**солюволиз**) в $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$ при действии воды, спиртов или аминов приводит к нескольким различным классам элементоорганических соединений. Так, гидролиз R_4AsCl дает сильноосновные **гидроксиды арсония**, которые в растворе практически полностью диссоциируют на ионы:



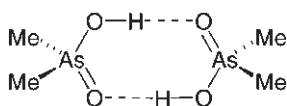
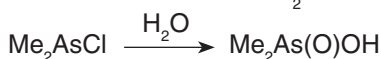
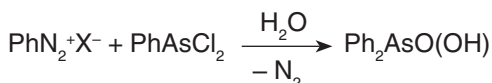
Тетрафениларсоний Ph_4As^+ часто используется для осаждения объемистых анионов из водных растворов. Другое соединение этого класса, арсенобетаин $\text{Me}_3\text{As}^+ - \text{CH}_2\text{COO}^-$, было обнаружено в абдоминальной мышечной ткани лангуста *Panulirus longipes Cygnus George* (Cannon, 1977).

Гидролиз дихлорида Ph_3AsCl_2 дает гидрат трифениларсаноксида с интересной димерной структурой (Ferguson, 1969):



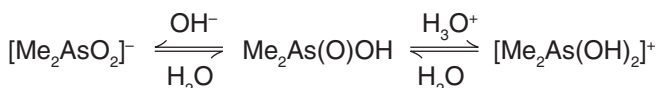
Помимо участия в сильных водородных связях трифениларсаноксид Ph_3AsO образует стабильные аддукты также со многими кислотами Льюиса, например $(\text{Ph}_3\text{AsO})_2\text{NiBr}_2$.

Водородные связи также являются причиной димеризации **арсиновых кислот** $\text{R}_2\text{AsO}(\text{OH})$, которые можно получить при совместном гидролизе и окислении соединений As^{III} :



Димеризация арсиновых кислот $\text{R}_2\text{AsO}(\text{OH})$ напоминает аналогичное поведение карбоновых кислот.

Арсиновые кислоты амфотерны:



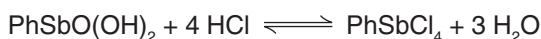
Полимерные **стибиновые кислоты** $[\text{R}_2\text{SbO}(\text{OH})]_n$ можно получить аналогичными методами или синтезировать прямым гидролизом R_2SbCl_3 .

Среди элементоорганических соединений 15-й группы со связью $\text{E}-\text{O}$ наиболее хорошо изучены арсоновые и стибиновые кислоты, поскольку в 1905 г. Томас (*Thomas*) обнаружил, что *n*-аминофениларсонат $n\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})(\text{ONa})$ (Atoxyl®) эффективен против трипаносом, вызывающих сонную болезнь. До сих пор некоторые замещенные ариларсоновые кислоты в малых количествах используются в качестве гербицидов, фунгицидов и бактерицидов. **Арсоновые кислоты** $\text{RAs}(\text{O})(\text{OH})_2$, как и арсиновые, синтезируют из соединений As^{III} . Реакцию можно классифицировать как окислительное присоединение ArX к As^{III} с последующим гидролизом:



Арсоновые кислоты $\text{RAs}(\text{O})(\text{OH})_2$ являются кислотами средней силы. Они чрезвычайно устойчивы к окислению и образуют полимерные ангидриды $(\text{RAsO}_2)_n$. В аналитической химии фениларсоновая кислота используется как **ре-агент для осаждения** многовалентных ионов металлов, например Sn^{IV} , Zr^{IV} , Th^{IV} .

Стибиновые кислоты $\text{RSb}(\text{O})(\text{OH})_2$, которые можно получить аналогично $\text{RAs}(\text{O})(\text{OH})_2$, обратимо превращаются в RSbCl_4 при действии HCl :



9.2. Органические соединения E^{III} ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

Для элементов в степени окисления E^{III} разнообразие производных $\text{R}_n\text{EX}_{3-n}$ меньше, чем для E^{V} , поскольку *n* варьирует в меньших пределах. Кроме того,

люйсовская кислотность R_3E очень низка и ат-комплексы типа $[R_4E]^-$ не образуются, хотя смешанные соединения, такие как $[Ph_2SbI_2]^-$, известны.

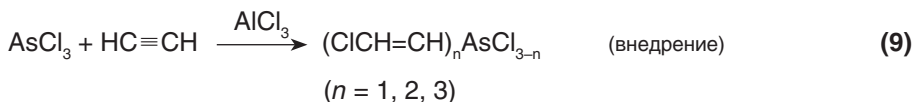
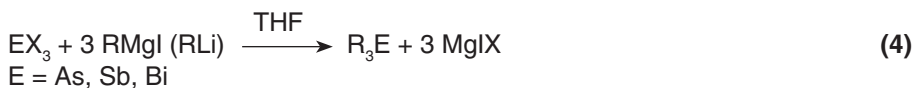
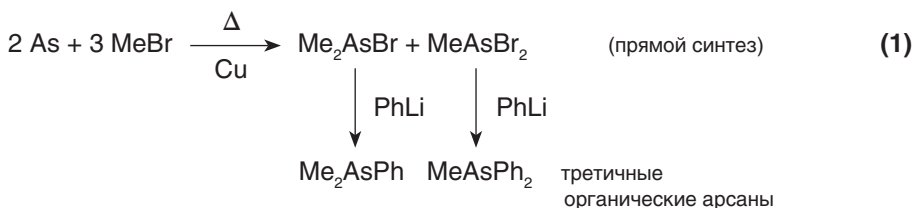
С другой стороны, R_3E обладают сильными донорными свойствами, что сделало их популярными лигандами в **координационной химии**. Кроме того, для степени окисления E^{III} возможно существование гидридов R_nEH_{3-n} , которые не встречаются в химии E^V .

Примеры соединений E^{III} ($X = Hal, OH, OR, 1/2 O, H$):

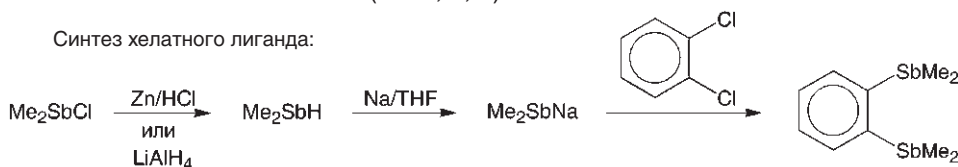
	As ^{III}	Sb ^{III}	Bi ^{III}
R_3E	Ph ₃ As (CF ₃) ₃ As (η ¹ -C ₅ H ₅) ₃ As арсан	Ph ₃ Sb (n-C ₃ H ₇) ₃ Sb (CH ₂ =CH) ₃ Sb стибан	Ph ₃ Bi Me ₃ Bi висмутан
$[R_4E]^-$	[Me ₂ As]K	[Ph ₂ Sb]Na	[Ph ₂ Bi]Na
R_2EX и продукты конденсации	Ph ₂ AsCl Me ₂ AsOR (Ph ₂ As) ₂ O Me ₂ AsH	Ph ₂ SbF (Me ₂ Sb) ₂ O Me ₂ SbH	Me ₂ BiBr Me ₂ BiH
REX_2 и продукты конденсации	PhAsCl ₂ MeAs(OR) ₂ (MeAsO) _n MeAsH ₂	MeSbCl ₂ MeSb(OR) ₂ (PhSbO) _n PhSbH ₂	PhBiCl ₂

9.2.1. Получение и свойства

Синтез



Синтез хелатного лиганда:

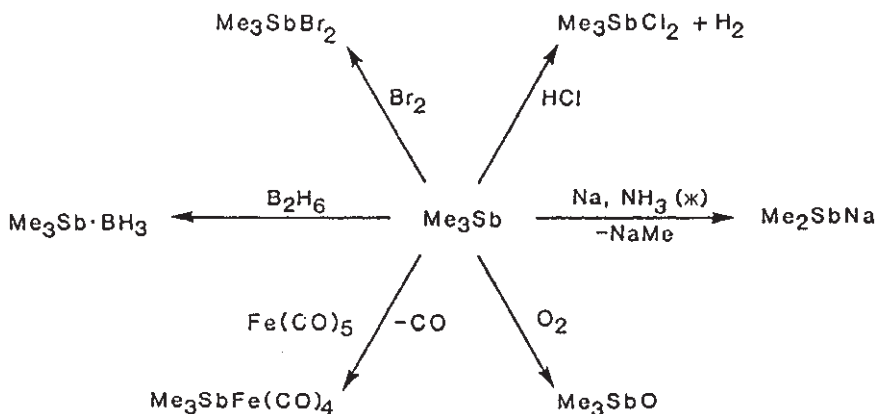


Строение и свойства

Трисалкильные производные R_3E при комнатной температуре представляют собой жидкости (например, у Me_3As т. кип. $50^\circ C$) и заметно отличаются от пентаалкильных производных R_5E высокой чувствительностью к кислороду. Алкилзамещенные стибаны R_3Sb и висмутаны R_3Bi даже пирофорны. Напротив, арилпроизводные Ar_3E при комнатной температуре находятся в твердой фазе и значительно более устойчивы к окислению — для превращения Ph_3E в Ph_3EO необходимо использовать $KMnO_4$ или H_2O_2 . Чувствительность к окислителям возрастает в ряду $R_3As < R_3Sb < R_3Bi$. И алкильные, и арильные производные R_3E устойчивы к воде. Арсаны R_3As используются в производстве полупроводников по технологии MOCVD.

Симптомы отравления в комнатах с обоями, содержащими пигмент “парижская зелень” $3Cu(AsO_3)_2 \cdot Cu(OAc)_2$, объясняются его превращением в газообразные мышьякорганические соединения под действием грибка *Penicillium brevicaulis* (Gosio, 1897). В 1932 г. Челленджер (*Challenger*) идентифицировал активный компонент этого газа — Me_3As . В дальнейшем он также провел фундаментальные исследования по **биометилированию** других элементов (см. Hg — с. 78 и 288; Pb — с. 194).

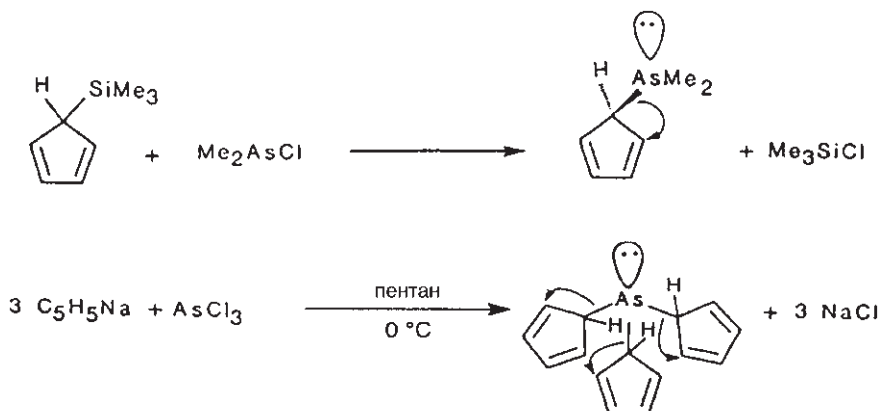
Типичные реакции трисалкильных производных R_3E приведены ниже на примере триметилстибана:



Благодаря σ -донорным/ π -акцепторным свойствам соединения R_3E нашли широкое применение **в качестве лигандов** в комплексах переходных металлов. Стабильность комплексов уменьшается в ряду $R_3P > R_3As > R_3Sb > R_3Bi$. Молекулы R_3E имеют пирамидальное строение, причем угол $C-E-C$ несколько больше, чем $H-E-H$ в соответствующих гидридах, и уменьшается в ряду $R_3As > R_3Sb > R_3Bi$ (например, $102^\circ, 97^\circ, 93^\circ$ для $(n-C_6H_5)_3E$). Хиральные молекулы конфигурационно стабильны, например, барьер инверсии $MeEtAsPh$ составляет 177 кДж/моль (*Mislow*, 1972).

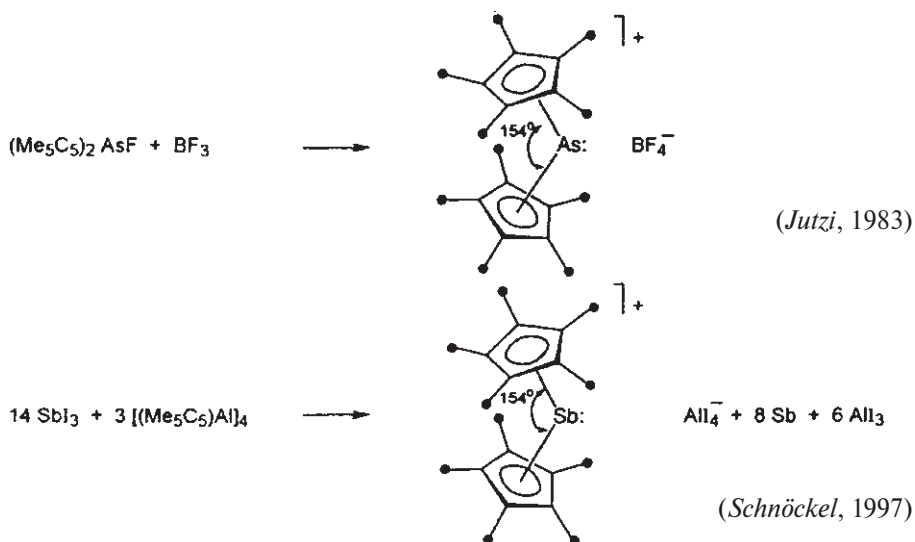
Циклопентадиенильные производные элементов 15-й группы могут иметь различное строение. Так, незамещенный $C_5H_5^-$ связан по η^1 -типу в соединениях $Me_2E(C_5H_5)$ ($E = As, Sb$) и $E(C_5H_5)_3$ ($E = As, Sb, Bi$). Как и в случае ана-

логичных производных Si, Ge, Sn, эти соединения претерпевают **1,2-металлотропный сдвиг**, что приводит к эквивалентности всех протонов Cp-кольца в спектре ЯМР ^1H .

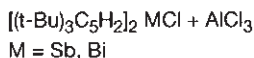


В трис(циклопентадиенил)производных $\text{E}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, которые имеют сильную тенденцию к полимеризации, динамический процесс затрагивает все три лиганда. Для $\text{As}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ он замедляется при $T < -30^\circ\text{C}$ (в масштабе времени ЯМР ^1H), однако для $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ и $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ характеристичная температура так и не была достигнута. Это согласуется с увеличением скорости 1,2-миграции в ряду $\text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$ в результате уменьшения прочности связи $\text{E}-\text{C}$.

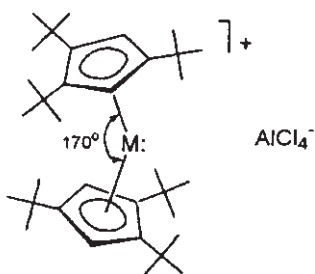
Для замещенных циклопентадиенильных лигандов более предпочтительной становится η^5 -координация. Как и в случае уже упомянутых изоэлектронных станноценов (с. 180), стерические эффекты определяют угол искажения



Если лиганд содержит три *трет*-бутильных заместителя вместо пяти метильных структура сэндвича становится ближе к аксиально-симметричной:



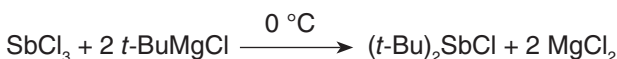
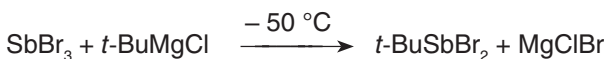
(Sitzmann, 1997)



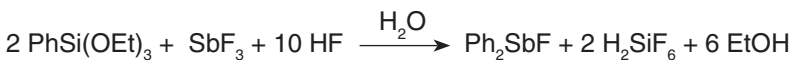
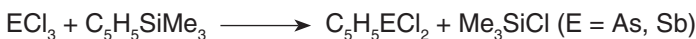
Изменение угла отражает баланс между электронными эффектами (степень гибридизации центрального атома) и стерическим взаимодействием заместителей.

9.2.2. Соединения типа $\text{R}_n\text{EX}_{3-n}$

Для галогенидов E^{III} кроме общих методов синтеза, упомянутых в разд. 9.2.1, следует отметить специальные препаративные реакции. Для проведения частичного алкилирования EX_3 необходимо использовать объемистые входящие группы и тщательно контролировать условия реакции:



Более мягкий метод алкилирования — перенос органической группы с атома кремния на мышьяк или сурьму. Движущей силой этой реакции является образование энергетически выгодной связи кремний—галоген:



Галогенметильные производные мышьяка можно получить внедрением карбена:



а 2-хлорвинилзамещенные соединения — внедрением ацетиленов:



Люизит — боевое отравляющее вещество времен Первой мировой войны.

Дизамещенные производные R_2EX синтезируют следующим образом:

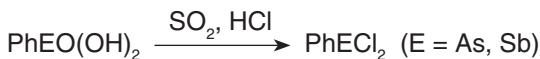


Соединения REX_2 можно получить расщеплением связей $\text{E}-\text{C}$ при помощи галогеноводородов:



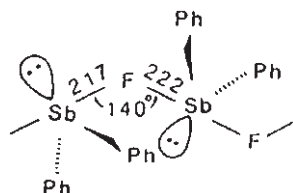
Селективный разрыв связи $\text{As}-\text{Ph}$ весьма удивителен, поскольку связь $\text{As}-\text{Me}$ менее прочная: $D(\text{As}-\text{Ph}) = 280 \text{ кДж/моль}$, $D(\text{As}-\text{Me}) = 238 \text{ кДж/моль}$. Вероятно, направление реакции определяется легкостью первоначального протонирования ароматического кольца или устойчивостью уходящей карбанионной группы (Ph^- против Me^-).

Восстановление арсоновых и стибоновых кислот в присутствии галогеноводородов также приводит к REX_2 :

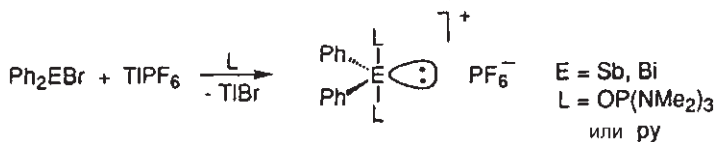


Как и бинарные соединения R_3E и EX_3 , галогениды $\text{R}_n\text{EX}_{3-n}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 1, 2$) имеют пирамидальную геометрию. В кристалле они, как правило, образуют молекулярную решетку с галогенидными мостиками. Примером может служить Ph_2SbF :

В кристалле Ph_2SbF из-за наличия неподеленной электронной пары атом сурьмы имеет тригонально-бипирамидальное окружение. Прочные мостики $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ приводят к цепочечной структуре (Sowerby, 1979).

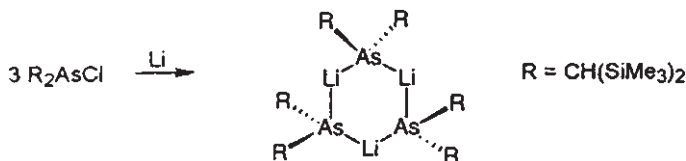


Аналогичные мостиковые связи наблюдаются в кристалле $\text{PhBiCl}_2 \cdot \text{THF}$ (Errington, 1993), однако объемистые заместители блокируют подобную ассоциацию: $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})_2\text{BiCl}$ мономерен в твердой фазе (Breunig, 1999). При отрыве галогенид-ионов от $\text{R}_n\text{EX}_{3-n}$ образуются **элементоорганические катионы**, стабилизированные донорными молекулами (Carmalt, 1996):

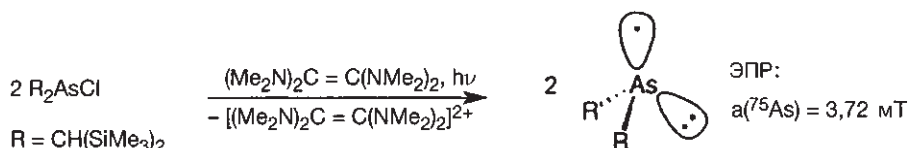


Они имеют тригонально-бипирамидальное строение, причем неподеленная пара электронов занимает экваториальное положение, что согласуется с моделью Гиллеспи.

Попытка восстановления хлорарсана R_2AsCl привела к неожиданному продукту: вместо целевого димера R_2AsAsR_2 был получен тримерный **диалкиларсенид** (Lappert, 1987):

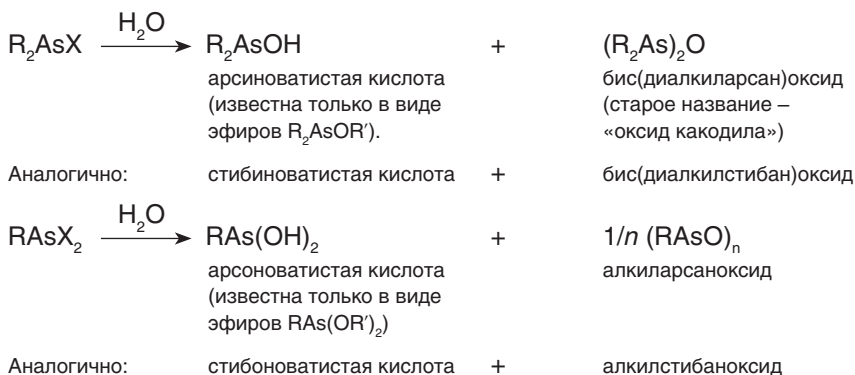


Мягкое дегалогенирование электронодонорными олефинами приводит к **арсенил-радикалам**, которые стабильны в мономерной форме (Lappert, 1980):

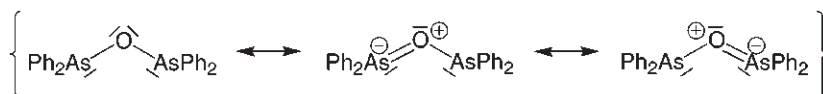


Отсутствие их димеризации указывает не только на низкую энергию связи As—As в диарсанах R_2AsAsR_2 , но и на сильные стерические требования «заместителя Лапперта» $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ —.

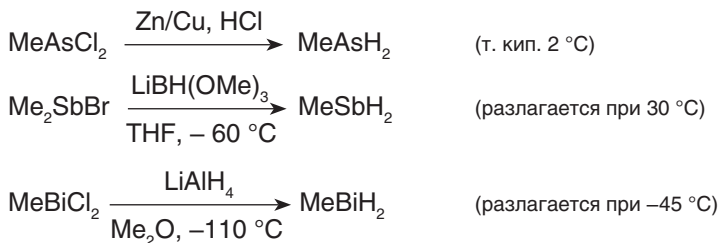
Гидролиз галогенидов E^{III} дает плохо охарактеризованные гидроксо-соединения, которые претерпевают дальнейшую конденсацию:



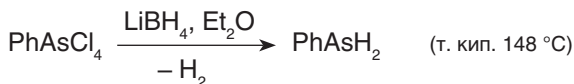
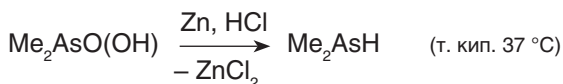
В отличие от нитрозосоединений R—NO алкиларсаноксиды $(\text{RAsO})_n$ имеют полимерную структуру, что отражает невыгодность кратной $p_\pi-p_\pi$ -связи As=O . В случае взаимодействия $d_\pi-p_\pi$ перекрытие оказывается более эффективным. Большой угол As—O—As в бис(арсан)оксидах указывает на заметный вклад резонансных структур с As=O ($d_\pi-p_\pi$)- или (σ^*-p_π) -взаимодействием:



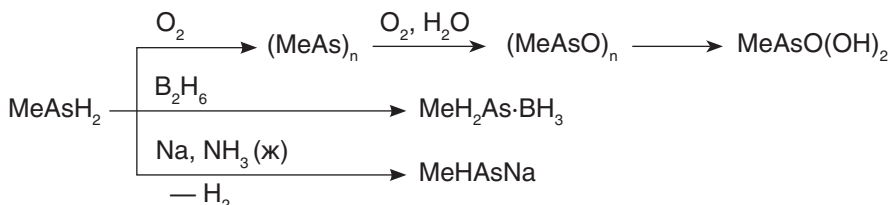
Элементоорганические гидриды $\text{R}_n\text{EH}_{3-n}$ — высокореакционноспособные, чувствительные к окислителям соединения, стабильность которых уменьшается в ряду $\text{E} = \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$, R = алкил > арил и $n = 2 > 1 (> 0)$. Вместе с тем, $\text{R}_n\text{EH}_{3-n}$ устойчивы к гидролизу благодаря низкой полярности связи E—H . Общим методом синтеза гидридов является замещение галогена на водород:



Восстановление органических соединений E^V также приводит к соответствующим гидридам:



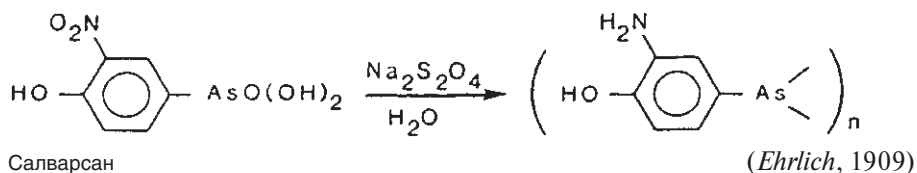
Типичные реакции соединений $R_n\text{EH}_{3-n}$ продемонстрированы на примере MeAsH_2 :



Гидриды элементов 15-й группы способны присоединяться к кратным связям $\text{C}=\text{C}$, однако эта реакция не имеет практического значения для органического синтеза.

9.3. Цепи и циклы с одинарными связями E—E

Достаточно одного взгляда на значения энергии связей элемент—элемент, чтобы понять, что стабильность гомоядерных цепей и циклов не увеличивается с возрастанием атомного номера. Например, в случае молекул E_4 энергии связи равны $D(\text{P—P}) = 201$ кДж/моль, $D(\text{As—As}) = 146$ кДж/моль, $D(\text{Sb—Sb}) = 120$ кДж/моль. Несмотря на это, первые циклические соединения As_n были синтезированы еще в начале XX века (*Berthelm*, 1908), хотя в то время им была ошибочно приписана формула димеров со связью $\text{As}=\text{As}$.



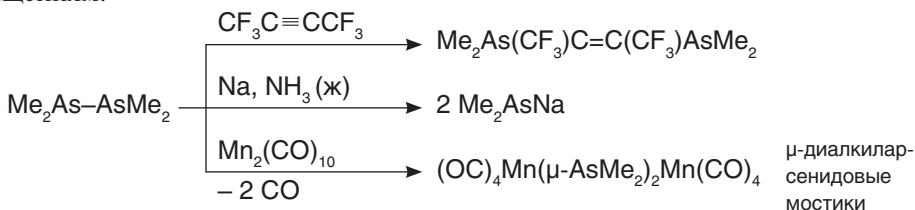
Реакция дает несколько циклов разного размера, которые лишь незначительно различаются по энергии (доминируют $n = 3$ и 5, *Nicholson*, 2005). Салварсан® эффективен против микроорганизмов *Treponema pallidum*, вызывающих сифилис (*Ehrlich*, 1909). Предположительно, арилциклоарсаны окисляются в организме, высвобождая активный компонент — ариларсоновые кислоты $\text{ArAs}(\text{OH})_2$. Однако после открытия антибиотиков интерес к химиотерапии с помощью мышьякорганических соединений угас.

Простейшие соединения $R_2E\text{—ER}_2$, содержащие связь E—E, являются аналогами гидразина. Тетраметилдиарсан $\text{Me}_2\text{As—AsMe}_2$, основной компонент ды-

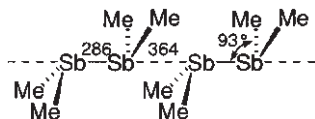
мещей жидкости Каде (с. 11), был впоследствии синтезирован с помощью реакции сочетания:



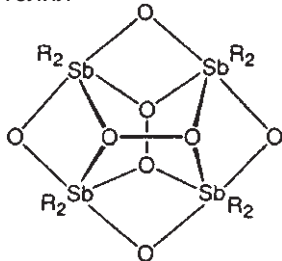
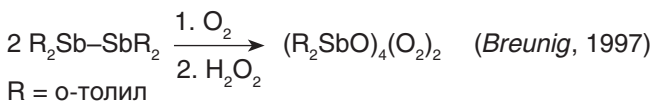
Легкий разрыв связи As—As приводит к многочисленным дальнейшим превращениям:



Тетраметилдистибан $\text{Me}_2\text{Sb}-\text{SbMe}_2$, впервые описанный в 1934 г. (*Paneth*, 1934), пирофорен и разлагается при комнатной температуре даже в закрытом сосуде. $\text{Me}_2\text{Sb}-\text{SbMe}_2$ также обладает интересным свойством — **термохромизмом**: он окрашен в желтый цвет в твердом состоянии при -18°C , в красный — в точке плавления при $+17^\circ\text{C}$ и в бледно-желтый — в расплаве или растворе. В кристалле дистибан образует цепи с межмолекулярным взаимодействием Sb—Sb (*Ashe*, 1984):



Окисление дистибанов приводит к многочисленным элементоорганическим оксидам сурьмы. Особенно интересен следующий пример:



Это каркасное соединение включает две лигандные молекулы O_2 , координированные со всеми четырьмя атомами сурьмы. Структура фрагмента $\text{Sb}_4(\text{O}_2)_2$ сходна с кристаллом реальгара As_4S_4 .

Первый дивисмутан полностью охарактеризован лишь сравнительно недавно (*Calderazzo*, 1983):

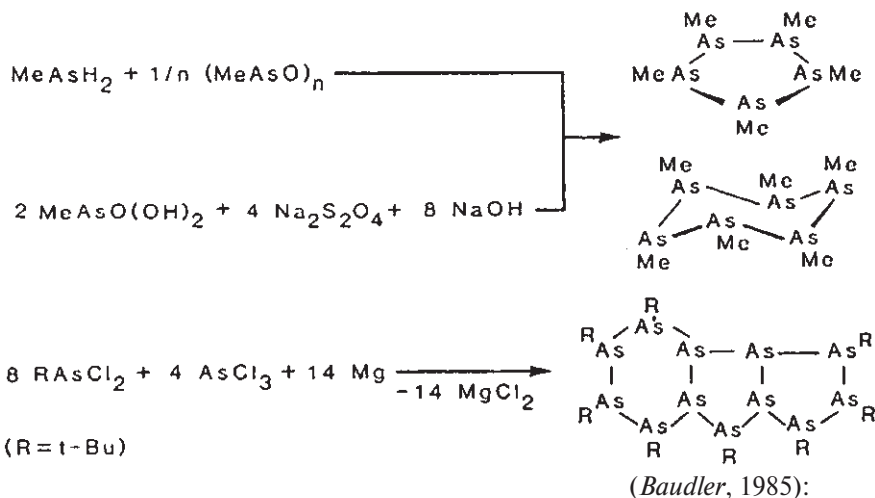


Тетрафенилдивисмутан $\text{Ph}_2\text{Bi}-\text{BiPh}_2$ — оранжевое соединение, разлагающееся при 100 °С. Исходя из значений валентных углов, можно заключить, что связи $\text{Bi}-\text{C}$ образованы в основном орбиталями $\text{Bi}(6p)$, а неподеленная электронная пара занимает $6s$ -оболочку.

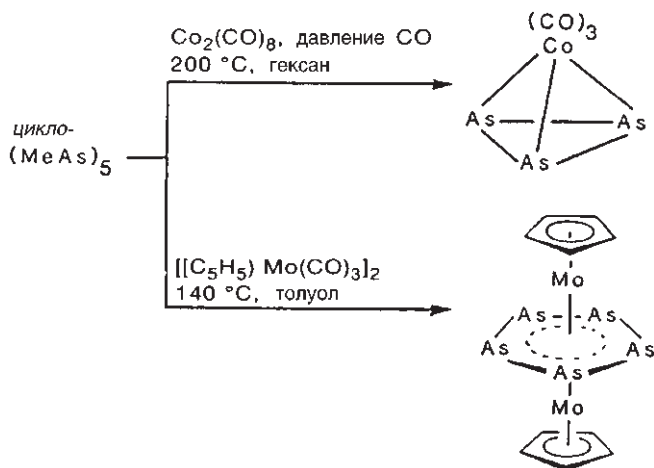
В отличие от тетрафенилдивисмутана тетраметильное производное $\text{Me}_2\text{Bi}-\text{BiMe}_2$ обладает термохромными свойствами: фиолетовый цвет кристалла переходит в оранжевый при плавлении. По-видимому, термохромизм коррелирует с прочностью межмолекулярных взаимодействий, которые в свою очередь контролируются стерическими требованиями заместителей. В молекулах $\text{Me}_2\text{E}-\text{EMe}_2$ эти взаимодействия усиливаются с увеличением атомного номера E . Это можно охарактеризовать **соотношением расстояний** $Q = (\text{E}\cdots\text{E})/(\text{E}-\text{E})$, которое уменьшается в ряду $Q = 1,72 (\text{P}) > 1,52 (\text{As}) > 1,30 (\text{Sb}) > 1,15 (\text{Bi})$. Иными словами, прочность межмолекулярных $\text{E}\cdots\text{E}$ и внутримолекулярных $\text{E}-\text{E}$ взаимодействий приближается друг к другу с увеличением атомного номера (*Becker*, 1988). Аналогичная тенденция наблюдается для меж- и внутримолекулярных расстояний в кристаллах самих элементов. Отношение Q определяет необходимые условия возникновения термохромизма: для $Q > 1,4$ (производные P и As) не наблюдается заметных изменений цвета в зависимости от температуры.

Межмолекулярные взаимодействия $\text{E}\cdots\text{E}$ в соединениях $\text{R}_2\text{E}-\text{ER}_2$ — лишь один из примеров достаточно широко распространенного феномена «**вторичных взаимодействий**» (*Alcock*, 1972). Этот термин употребляется для обозначения слабых взаимодействий между тяжелыми атомами и ионами, которые, тем не менее, могут преобладать над кулоновским отталкиванием (примеры: $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$, $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$, $\text{Hg}^0\cdots\text{Hg}^0$, $\text{Tl}^{\text{I}}\cdots\text{Tl}^{\text{I}}$, $\text{Bi}^{\text{III}}\cdots\text{Bi}^{\text{III}}$). Такие связи имеют в основном вандерваальсову природу, и поэтому для их корректного описания в квантовохимических расчетах требуется учет электронной корреляции. Так, оптимизация модельной системы $\text{H}_2\text{Bi}-\text{BiH}_2\cdots\text{H}_2\text{Bi}-\text{BiH}_2$ методом Хартри—Фока приводит к отталкиванию молекул, в то время как методы Мёллера—Плессета (в которых корреляция электронов учитывается как возмущение основного состояния) дают attractive взаимодействие (*Klinkhammer*, 1995). Энергия такого взаимодействия для $\text{Bi}^{\text{III}}\cdots\text{Bi}^{\text{III}}$ составляет около 15 кДж/моль. Учет релятивистских эффектов (*Pykkö*, 1997) существенно увеличивает это значение.

Более сложные цепочечные и циклические структуры элементов 15-й группы образуются при восстановлении соединений RAS^{III} или RAS^{V} :

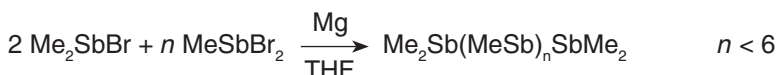


Пентаметилциклопентаарсан (MeAs_5) можно превратить в **незамещенные циклы** As_n ($n = 3, 5$), координированные с переходными металлами. Пространственное и электронное строение (*цикло-As*) $_3\text{Co}(\text{CO})_3$ (Dahl, 1969), сходное с строением As_4 , можно объяснить изоlobalной аналогией фрагментов (с. 546) As и $(\text{OC})_3\text{Co}$. В трехпалубном комплексе $\text{CrMo}(\text{цикло-As}_5)\text{MoCr}$ природа связи более сложная (Rheingold, 1982).

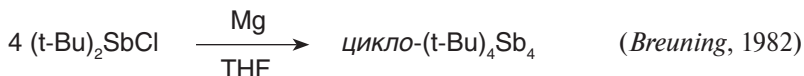
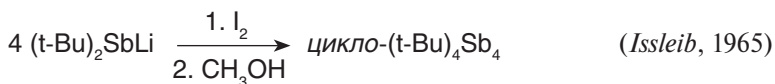


Расстояние $d(\text{Mo}-\text{Mo}) = 276$ пм и требования правила 18-электронов (с. 250) позволяют предположить наличие длинной связи $\text{Mo}=\text{Mo}$, проходящей сквозь кольцо As_5 . Известны также родственные соединения — $\text{Cr}^*\text{Mo}(\text{цикло-P}_6)\text{MoCr}^*$ и $\text{Cr}^*\text{Fe}(\text{цикло-P}_5)$ (с. 523 и 521).

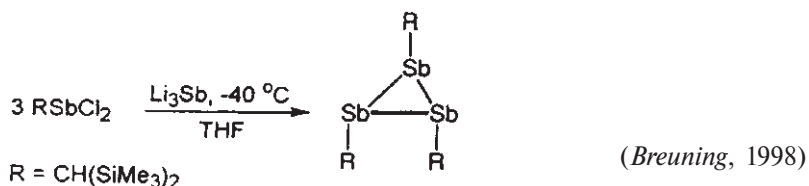
Особенно большое разнообразие структур — цепи, циклы и каркасы — образуют олигостибаны (Breunig, 1997). Линейные олигомеры получают из соответствующих мономерных предшественников:



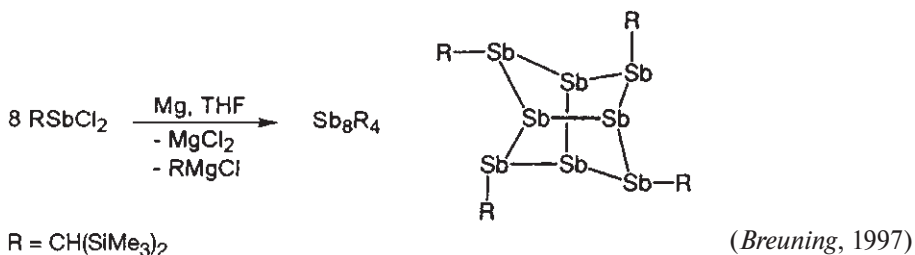
Однако они образуются в виде сложной равновесной смеси продуктов, среди которых встречаются не только цепи, но и циклы. Циклостибаны $(\text{RSb})_n$ известны для $n = 3-6$ и могут быть получены как окислительным, так и восстановительным путем:



Среди недавних примеров интересен циклотристибан:

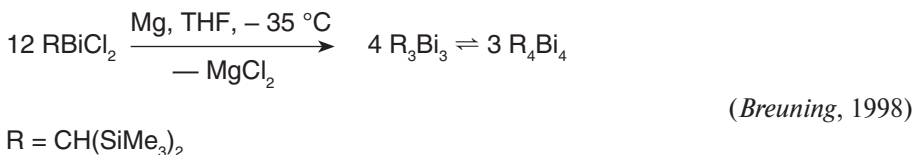


До сих пор не до конца понятна связь между условиями реакции и размером образующихся циклов — синтез таких соединений требует тщательных и кропотливых экспериментов. Так, изменение процедуры выделения продукта из уже известной реакции привело к получению необычного каркаса Sb_8 , напоминающего фрагмент структуры фиолетового фосфора (фосфора Гитторфа):



Строение этого соединения можно также описать как тетраэдр Sb_4 , каждое ребро которого координировано фрагментом RSb .

Циклические органические висмутаны были синтезированы лишь недавно, хотя соединения со связью $\text{Bi}-\text{Bi}$ давно известны в неорганической химии (например, кластерные ионы Bi_5^{3+} , Bi_9^{5+} , Bi_4^{2-}):



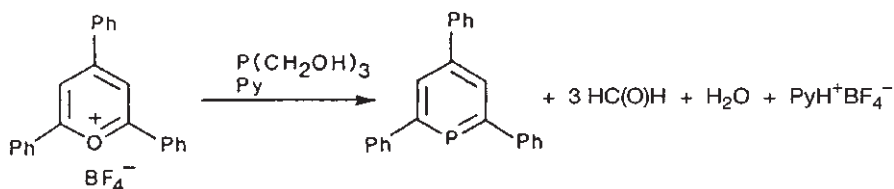
В четырехчленном цикле R_4Bi_4 наблюдается заметный перегиб со слабым трансаннулярным взаимодействием $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ («вторичные взаимодействия», с. 209).

9.4. Кратные связи с элементами P, As, Sb и Bi

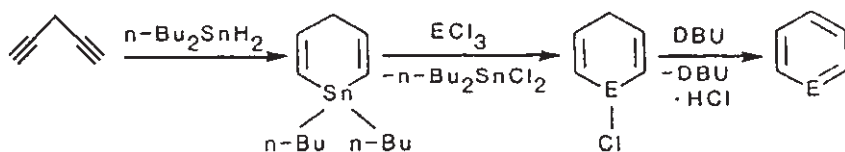
Успешные стратегии для создания кратных $p_\pi-p_\pi$ -связей $\text{E}=\text{C}$ и $\text{E}=\text{E}$ сходны для элементов 14-й и 15-й групп: введение кратных связей в сопряженные системы, защита уязвимых фрагментов с помощью объемистых заместителей и образование комплексов с переходными металлами.

9.4.1. Соединения со связью $\text{E}=\text{C}$

Гетероарены $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$ известны для всех элементов 15-й группы ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), что позволяет проследить систематическое изменение их свойств. Начало этой области исследований было положено в 1966 г. синтезом 2,4,6-трифенилфосфабензола (Märkl, 1966):

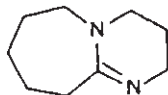


В данной реакции $P(CH_2OH)_3$ служит замаскированным источником PH_3 . Используя различные пирильные соли можно получить большое количество 2,4,6-замещенных фосабензолов. Родоначальные молекулы C_3H_5E были получены другим путем (*Ashe*, 1971):

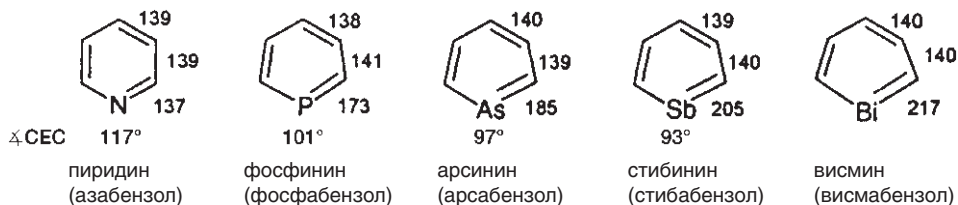


$E = P, As, Sb, Bi$

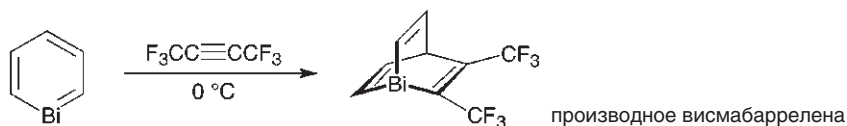
DBU = диазабисциклоундецен
(основание)



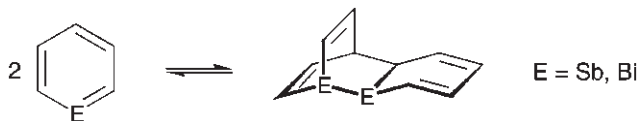
С увеличением атомного номера E шестичленное кольцо претерпевает все большее искажение:



Согласно данным спектроскопии все эти гетероциклы являются ароматическими. Квантовохимические расчеты показывают, что фосфинин обладает 90% энергии сопряжения бензола (*Gordon*, 1988). Химические критерии ароматичности сложно получить для мономерных молекул C_5H_5E ($E = P, As, Sb, Bi$) поскольку они термически неустойчивы и легко окисляются. Несмотря на это, ацилирование по Фриделю—Крафтсу арсабензола проходит как классическое электрофильное ароматическое замещение (*Ashe*, 1981). Стабильность гетероаренов уменьшается в ряду $E = P > As > Sb > Bi$; арсабензол еще достаточно стабилен, однако стибина- и висмабензолы быстро полимеризуются. Висмабензол до сих пор был охарактеризован только спектроскопическими методами и в виде аддукта реакции Дильса—Альдера.



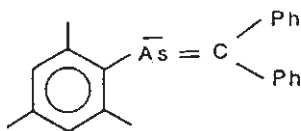
Стиба- и висмабензол находятся в равновесии мономер/димер при 0 °С:



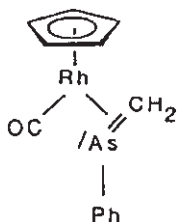
Учитывая экстремально высокую реакционную способность силабензола (с. 148), термическая устойчивость фосфабензола (стабилен при комнатной температуре в отсутствие воздуха) удивительна. По-видимому, двойные связи с участием фосфора ($=\text{PR}$) менее склонны к реакциям присоединения по сравнению со связями $=\text{SiR}$. Для модельной реакции $\text{CH}_3-\text{PH}_3 + \text{CH}_2=\text{SiH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{PH} + \text{CH}_3\text{SiH}_3$ квантовохимические расчеты дают энтальпию $\Delta H = -92$ кДж/моль (Borden, 1987).

В качестве примера изолированной связи $\text{P}=\text{C}$ ($p_\pi-p_\pi$) можно привести стериически экранированный фосфониевый ион $[(i\text{-Pr})_2\text{N}]_2\text{P}^\oplus=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. Угол между сегментами «двойной» связи NPN и SiNSi в этом соединении составляет 60° (Bertrand, 1989).

Арсаалкены (алкилиденарсаны) с двойными связями $\text{As}=\text{C}$ стабильны только в стериически защищенных производных или в виде комплексов с переходными металлами:



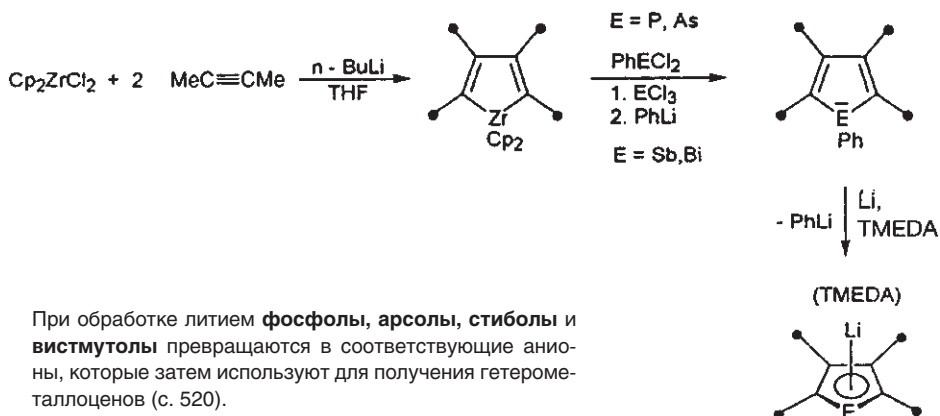
(Bickelhaupt, 1979)



(Werner, 1984)

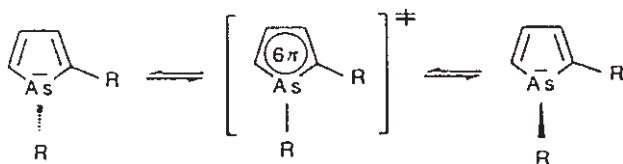
Арсафосфааллен $\text{R}-\text{P}=\text{C}=\text{As}-\text{R}$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{-C}_6\text{H}_2$), полученный сложным многостадийным синтезом, содержит одновременно связи $\text{P}=\text{C}$ и $\text{As}=\text{C}$ (Escudie, 1998).

Элементы 15-й группы также можно ввести в ненасыщенные пятичленные гетероциклы. Наиболее удобным способом получения таких молекул является использование цирконациклопентадиенового интермедиата (Fagan, 1988):



При обработке литием **фосфолы, арсолы, стиболы и вистмутолы** превращаются в соответствующие анионы, которые затем используют для получения гетерометаллоценов (с. 520).

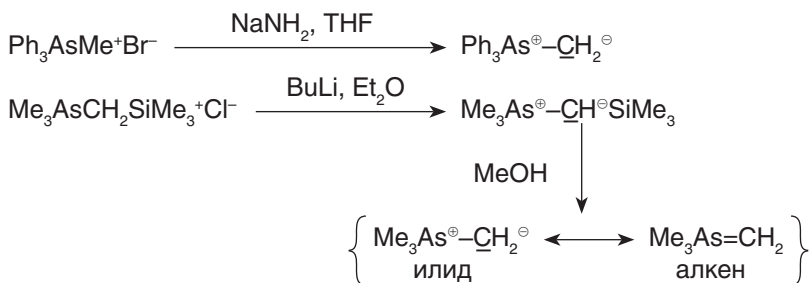
В фосфоле и арсоле гетероатомы сохраняют пирамидальное окружение, характерное для производных R_3E . Однако барьер инверсии арсола на 50 кДж/моль меньше, чем в ациклических конфигурационно стабильных арсанах $RR'R''As$:



Это объясняется стабилизацией тригонально-бипирамидального переходного состояния за счет сопряжения. Данные, приведенные в следующей таблице, указывают на снижение участия в $E=C$ взаимодействию с возрастанием атомного номера E :

	пиррол	фосфол	арсол
Конфигурация E	планарная	пирамидальная	пирамидальная
Электронная пара E	часть 6π -системы	неподеленная	неподеленная
Характер цикла	ароматический	диен	диен
Энантиомеры	нет	нет	есть

Снижение вклада π -взаимодействия в связь $E-C$ также наблюдается при переходе от фосфорных илидов к аналогичным соединениям мышьяка и сурьмы. **Илиды мышьяка (алкилиденарсораны)** получают депротонированием арсоний-катионов:

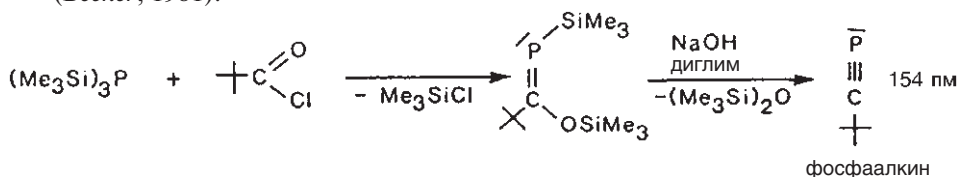


Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C (сдвиг в сильное поле, малые константы $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$) указывают на преимущественно sp^3 -гибридизацию метиленового атома углерода, т. е. преобладание классической илидной структуры. Это коррелирует с более высокой реакционной способностью **метиленарсоранов** $R_3\text{AsCH}_2$ по сравнению с метиленфосфоранами $R_3\text{PCH}_2$, что обусловлено сильным карбанионным характером атома углерода и несклонностью тяжелых элементов 15-й группы участвовать в образовании простых связей.

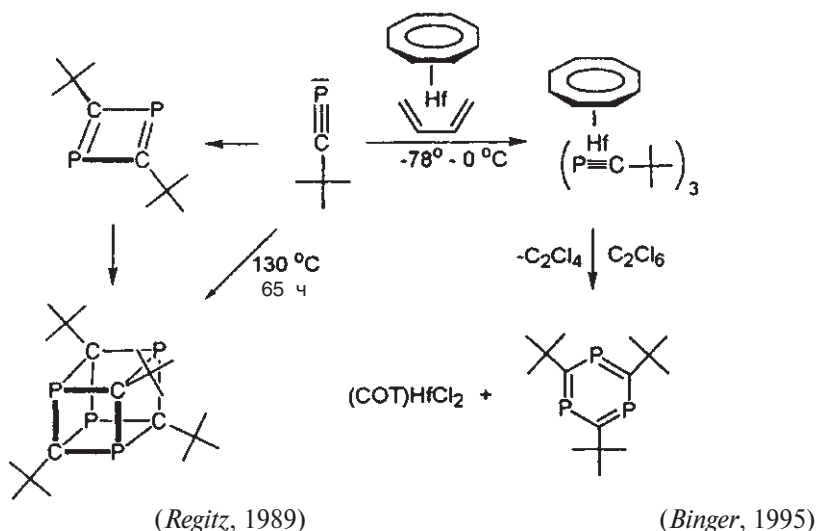
9.4.2. Соединения со связью E≡C

Синтез и свойства молекул с тройными связями E≡C можно описать на следующих четырех примерах:

- Прорывом в этой области был синтез первой молекулы со связью P≡C (*Becker*, 1981).

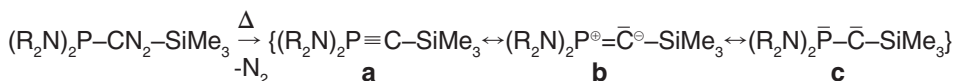


Фосфаалкины оказались удобными реагентами для синтеза P-гетероциклов и P-каркасных соединений по реакции циклоолигомеризации:



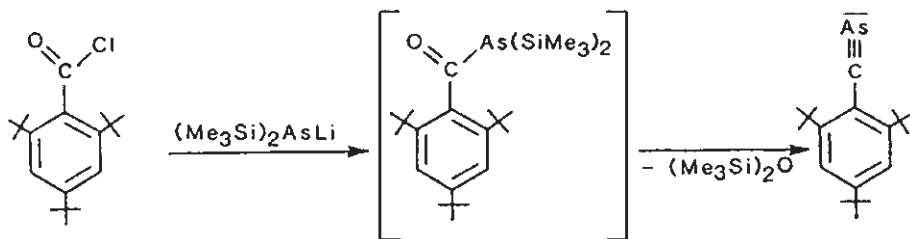
Вариация условий термолитиза и температурной частицы, а также последующая изомеризация продуктов позволяют получить ошеломляющее множество фосфорорганических соединений и их комплексов с переходными металлами (*Regitz*, 1977; см. также разд. 15.5.1). Механизм олигомеризации фосфаалкинов был изучен теоретическими методами (*Vanquickenborne*, 1999).

- Карбены Бертрана (*Bertrand*, 2000) можно рассматривать как λ_5 -фосфаалкины с полярной кратной связью $\text{P}^{\delta+} \leftarrow \text{C}^{\delta-}$:



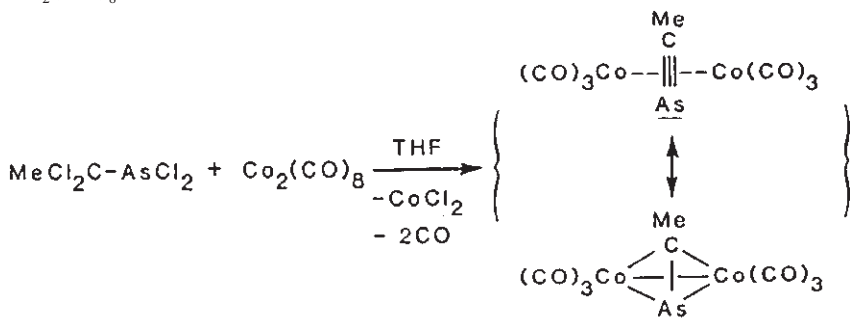
Участие канонической формы c согласуется с валентным углом P—C—Si 165° и характерными реакциями карбенов.

- **Арсаалкины (алкилидинарсаны)** доступны только с объемистыми заместителями. Первая молекула с тройной связью $\text{As}\equiv\text{C}$ была получена в 1986 г. (Märkl, 1986):



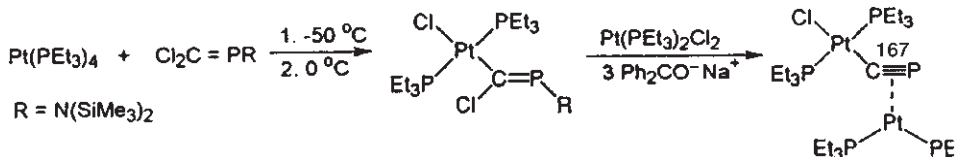
Здесь, как и во многих других случаях, движущей силой реакции является элиминирование силоксана.

Тетраэдрический кластер $\text{MeCAsCo}_2(\text{CO})_6$ (Seyferth, 1982) можно рассматривать как продукт замещения двух мостиковых CO-лигандов в карбониле $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ на молекулу MeCAs :



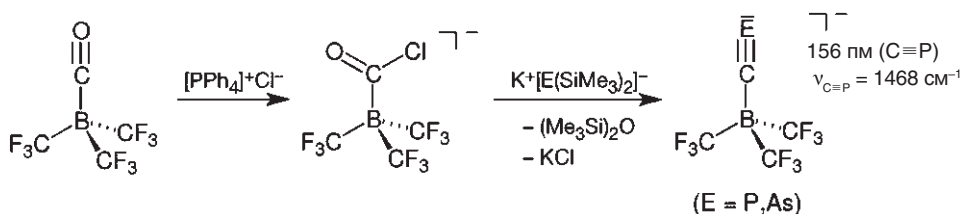
В этом случае, однако, часто используемая концепция «стабилизации лабильных частиц с помощью образования комплексов» подходит к границе своей применимости, так как молекула $\text{Me}-\text{As}\equiv\text{C}$ полностью теряет свой ненасыщенный характер в кластере.

- Интересным вопросом является возможность существования гомологов цианида CN^- — ионов CE^- , где $\text{E} = \text{P}$ (циафид), As (циарсид). Квантовохимические расчеты показывают, что термодинамическая стабильность $\text{C}\equiv\text{P}^-$ на 165 кДж/моль меньше, чем CN^- (Pyykkö, 1990). Синтез первого комплекса с циафидным лигандом был осуществлен Ангеличи (Angelici, 1992, 1999):



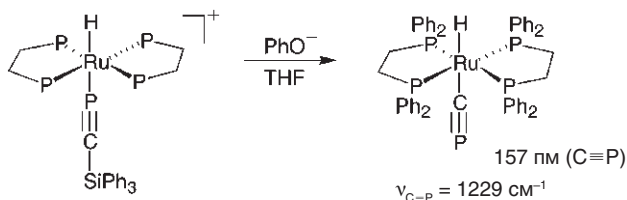
В данном примере координация с двумя атомами платины существенно снижает кратный характер связи $\text{C}\equiv\text{P}^-$. Однако в аддуктах $(\text{CF}_3)_3\text{B}$ с $\text{C}\equiv\text{P}^-$

и $\text{C}\equiv\text{As}^-$, синтезированных Виллнером (Willner, 2004), присутствует настоящая тройная связь, так как бор не обладает π -донорными свойствами. Схема этой реакции похожа на уже упомянутый синтез арсаалкина с отщеплением силосана:



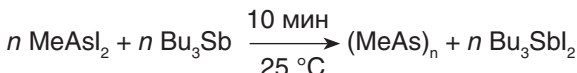
Циафид играет роль псевдогалогена в недавно синтезированном комплексе *транс*-(dppe)₂RuH(C≡P) (Grützmacher, 2006):

Расстояние C–P и частота валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{P}$ в этих трех комплексах циафида позволяет судить о различной степени обратного донирования $\text{M}\rightarrow\text{L}$.

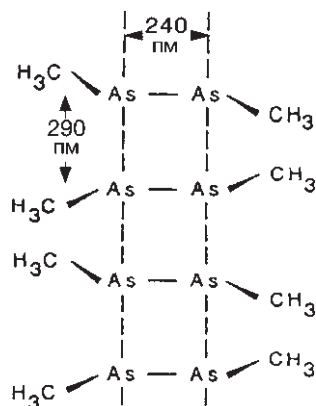


9.4.3. Соединения со связью E=E

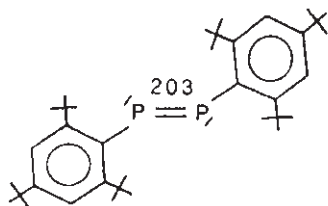
Для синтеза молекул аналогов стабильных азосоединений $\text{RN}=\text{NR}$, содержащих двойную связь $\text{E}=\text{E}$, также необходимо использовать стерическую защиту лабильного фрагмента или его координацию с переходными металлами. Попытка получения $\text{Me}-\text{As}=\text{As}-\text{Me}$ восстановительным сочетанием дигалогенида привела к продукту полимеризации, в котором кратный характер связи $\text{As}-\text{As}$ практически потерян (Rheingold, 1973):



$(\text{MeAs})_n$ образует темно-фиолетовые кристаллы и новый тип лестничной структуры с различными расстояниями As–As. Длина «перекладины» соответствует обычной одинарной связи As–As (например, $d(\text{As}-\text{As}) = 243 \text{ пм}$ в As_2), а расстояние между «перекладинами» указывает порядок связи As–As около 0,5. Интересно, что это соединение обладает полупроводниковыми свойствами.

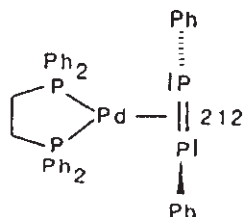


Кинетическая стабилизация связи P=P была достигнута обычным путем:



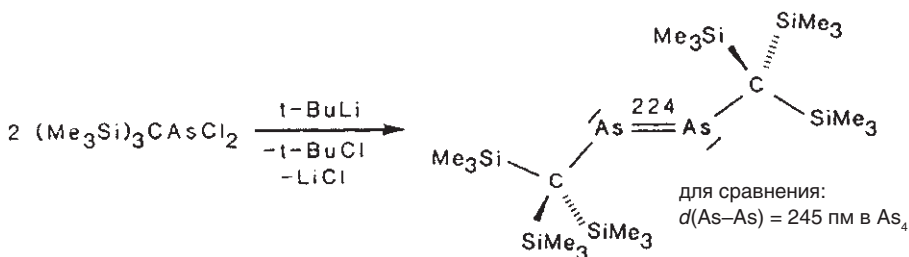
(Yoshifuji, 1981)

для сравнения: $d(\text{P}-\text{P}) = 223$ пм в P_4

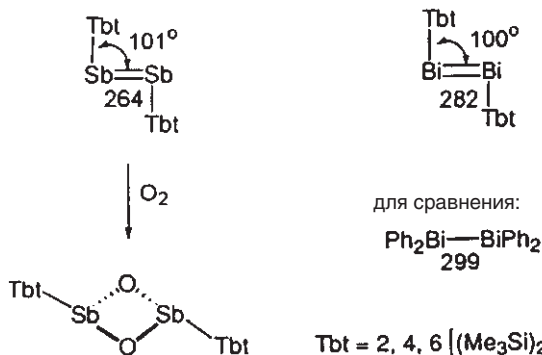


(Chatt, 1982)

Аналогично были получены молекулы с двойными связями As=As (Cowley, 1985):



а также соединения с фрагментами Sb=Sb и Bi=Bi (Okazaki, 1997, 1998)

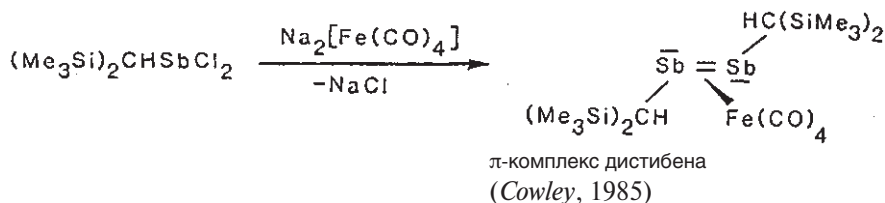
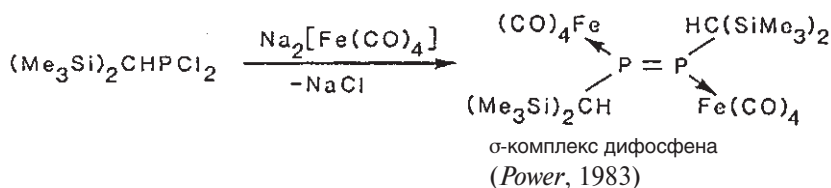


Внедрение кислорода в связь Sb=Sb происходит в твердой фазе с незначительным расширением размеров кристаллической решетки.

Полная серия молекул $\text{R}-\text{E}=\text{E}-\text{R}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) с одинаковыми защитными группами $\text{R} = 2,6$ -димезитилфенил была синтезирована группой Пауэра (Power, 1999).

Молекулы $\text{R}-\text{E}=\text{E}-\text{R}$ проявляют амбидентный характер в комплексах с металлами, поскольку они могут выступать как в роли σ -лигандов с η^1 -координацией (неподеленная электронная пара E), так и в роли π -лигандов

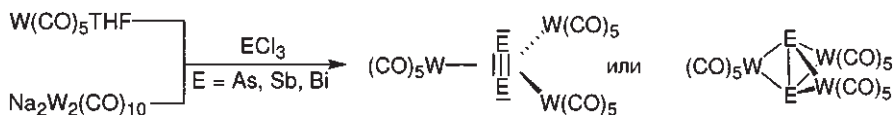
с η^2 -координацией (двойная связь). При переходе к более тяжелым гомологам тип координации сменяется с первого на второй:



Это поведение типично: неподеленная электронная пара атома фосфора обладает значительным р-характером и поэтому является лучшим донором, чем s-пары более тяжелых элементов 15-й группы (As, Sb, Bi). Уменьшение основности в ряду $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3$ происходит по той же причине.

9.4.4. Соединения со связью $\text{E}\equiv\text{E}$

Частицы E_2 с тройной связью $\text{E}\equiv\text{E}$ не содержат других групп и, следовательно, не являются элементоорганическими соединениями. Однако в контексте этой главы уместно отметить, что молекулы E_2 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) в отличие от N_2 нестабильны при комнатной температуре и могут быть выделены только в виде комплексов с переходными металлами (Huttner, 1982):



Эти замечательные молекулы $\text{E}_2[\text{W}(\text{CO})_5]_3$ можно также рассматривать как металла[1,1,1]гетеропропелланы.

Боковая координация кратной связи E_2 ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) резко отличается от координации через неподеленную электронную пару, присущую почти всем известным комплексам N_2 с переходными металлами (Leigh, 1983). Это объясняется малой разностью энергий π - и π^* -орбиталей более тяжелых гомологов E_2 , что делает их хорошими σ -донорными и π -акцепторными лигандами.

10 Элементоорганические соединения селена и теллура (группа 16)

Элементоорганическая химия элементов 16-й группы включает только производные селена и теллура, поскольку кислород и серу традиционно относят к органическим элементам, а α -распад ядер полония $^{210}_{84}\text{Po}$ быстро бы разрушил окружающие его лиганды.

После того как Райх и Шарплесс обнаружили, что селенорганические оксиды легко претерпевают *син*-элиминирование, производные Se приобрели заметное значение в органическом синтезе (Reich, Sharpless, 1973). Аналогичное применение теллуторганических соединений все еще незначительно.

Смесь газообразных Me_2Cd и Et_2Te используют для получения тонких пленок CdTe (технология MOCVD), которые служат полупроводящими элементами в электронных устройствах (Irvine, 1987). Дополнительный импульс к исследованию производных Se и Te придало открытие перехода соли катион-радикала тетраселенадифульвалена в сверхпроводящее состояние при 1,5 K (Bechgaard, 1981). С точки зрения фундаментальной координационной химии, интересной задачей является стабилизация реакционноспособных молекул, таких как селеноформальдегид ($\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$) и теллурокарбонил ($\text{C}\equiv\text{Te}$).

В отличие от серы один из изотопов селена хорошо подходит для ЯМР-спектроскопии: ^{77}Se (7,5 %, $I=1/2$) обладает втрое большей магнитной восприимчивостью (при естественном содержании), чем ^{13}C , и не имеет квадрупольного момента. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{77}Se элементоорганических соединений расположены в диапазоне 3000 м.д., что в шесть раз превышает область ЯМР ^{13}C . Как и ожидалось, значения констант $^1J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C})$ коррелируют с s-характером связи $\text{Se}-\text{C}$, например: $\text{MeSe}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 62 Гц, $\text{MeSe}-\text{CH}=\text{CHPh}$ 115 Гц, $\text{MeSe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ 187 Гц.

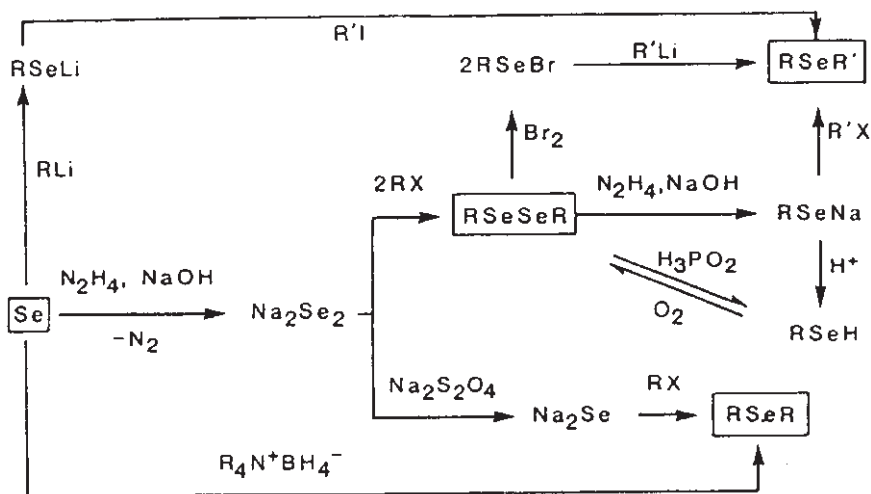
Спектроскопия ЯМР ^{125}Te имеет похожие характеристики (6,99 %, $I=1/2$, магнитной восприимчивость относительно ^{13}C равна 12,5). Сигналы в спектрах теллуторганических соединений отличаются высокой чувствительностью к степени окисления и координационному состоянию Te, например: $\delta(^{125}\text{Te})$ для Ph_2Te — 688 м.д., Ph_4Te — 509 м.д., Ph_6Te — 493 м.д. (Akiba, 1999).

γ -Резонансная (мессбауэровская) спектроскопия на ядрах ^{125}Te оказалась удобным методом для теллуторганической химии, в особенности при изучении зависимости валентных углов $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$ от стереохимической активности неподеленных электронных пар атома теллура. Противоречивость интерпретации некоторых спектров объясняется возможным расположением 5s-электронов на орбиталях, образованных межмолекулярным взаимодействием, что приводит к снижению s-электронной плотности ядра (Silver, 1977). В соответствии с этим цвет многих производных R_2Te определяется вторичными взаимодействиями в твердой фазе (с. 207).

Как и в случае элементов 15-й группы, селен и теллур образуют достаточно много различных классов соединений. Это объясняется близкой электроотрицательностью C, Se и Te, тремя степенями окисления $\text{E}^{\text{II,IV,VI}}$, а также возможностью варьирования количества заместителей R и X в широких пределах.

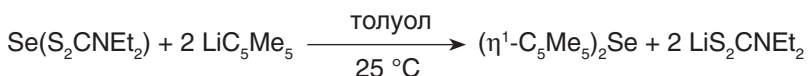
По химическим свойствам производные селена напоминают сераорганические соединения. Однако синтетически важные реакции проходят для них в более мягких условиях, что имеет существенное значение для биологиче-

ских процессов. Селен в отличие от серы предпочтительно находится в низких степенях окисления, поэтому его химия сосредоточена вокруг соединений Se^{II} и Se^{IV} . Селенолы RSeH — более сильные кислоты, чем тиолы RSH , однако селениды RSe^- обладают более высокой нуклеофильностью, чем сульфиды RS^- , а селенилгалогениды RSeX более электрофильны, чем сульфенилгалогениды RSX . Селениды (селаны) R_2Se и диселениды (диселаны) RSeSeR , которые часто используются в качестве исходных соединений, можно получить следующим образом:



Из R_2Se и RSeSeR можно синтезировать разнообразные оксо-, гидроксо- и галогенопроизводные селена.

Как обычно, следует коротко упомянуть о свойствах циклопентадиенильных производных Se. Реакция бис(дитиокарбамата) селена с $\text{Li}(\text{C}_5\text{Me}_5)$ дает комплекс $\text{Se}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ с прочной η^1 -координацией лиганда (Morley, 1997):

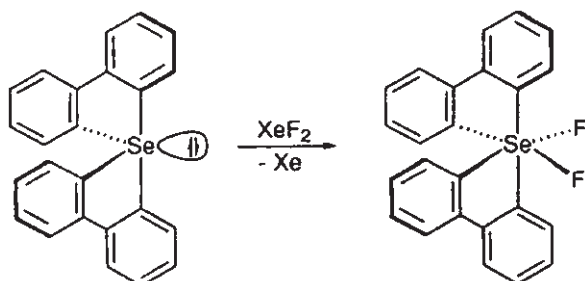


Аналогичное производное теллура до сих пор не получено.

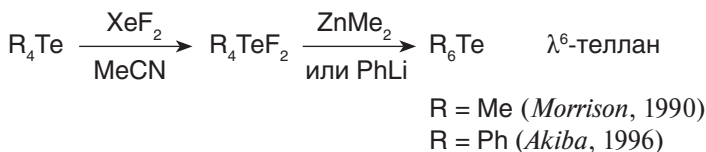
Органические соединения Se^{IV} получают окислительным присоединением к R_2Se :



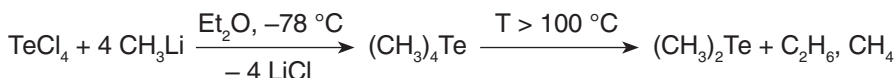
Большое расстояние Se—I в триметилиодо- λ^4 -селане Me_3SeI указывает на частичный вклад ионной структуры селениевой соли $[\text{Me}_3\text{Se}]^+\text{I}^-$. В настоящее время органические производные Se^{VI} известны только в форме смешанных фторидов R_4SeF_2 (Sato, 1997):



Напротив, бинарные органические соединения Te^{VI} сравнительно легко доступны:

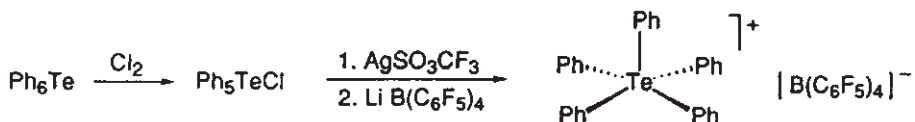


λ^6 -Телланы R_6Te имеют идеальную октаэдрическую структуру и значительно более термически стабильны, чем λ^4 -телланы R_4Te . Последние представляют собой токсичные, дурнопахнущие, пирофорные, неустойчивые к свету и нагреванию вещества, которые можно получить реакцией метатезиса (*Geldridge*, 1989):

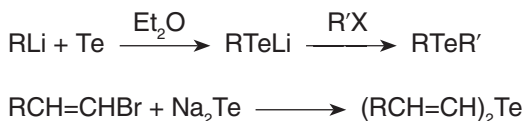


Несмотря на эти препятствия, более стабильный тетрафенил- λ^4 -теллан Ph_4Te был получен еще в 1952 г. (*Wittig*, 1952).

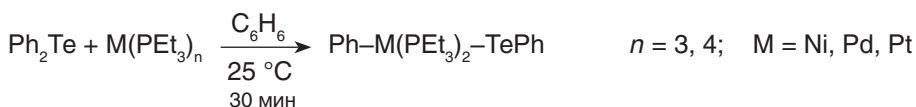
Интересно, что пентафенилтеллурионий-ион Ph_5Te^+ имеет такое же аномальное строение как изоэлектронная молекула Ph_5Sb : в кристаллическом состоянии тетрагонально-пирамидальная конфигурация оказывается более стабильной, чем тригонально-бипирамидальная (*Akiba*, 1999):



Бинарные производные Te^{II} получают из неорганических или органических теллуридов:



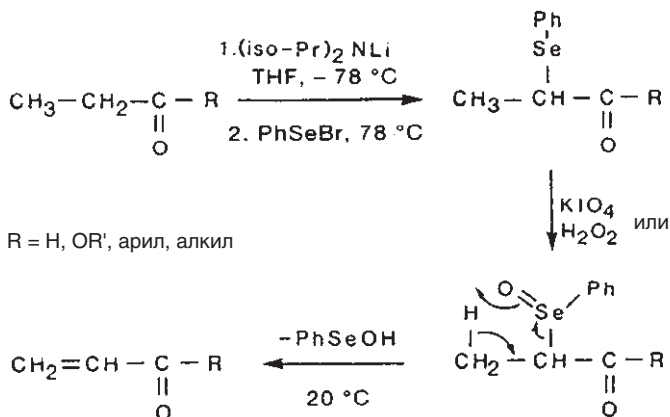
Легкое окислительное внедрение электронодонорных комплексов переходных металлов в Ph_2Te указывает на непрочность связи $\text{Te}-\text{C}$ (*Tanaka*, 1997):



Среди соединений теллура в низкой степени окисления следует отметить анион R_3Te_3^- . Линейная структура фрагмента Te_3 аналогична изоэлектронному трийодид-иону I_3^- (Sella, 1999).

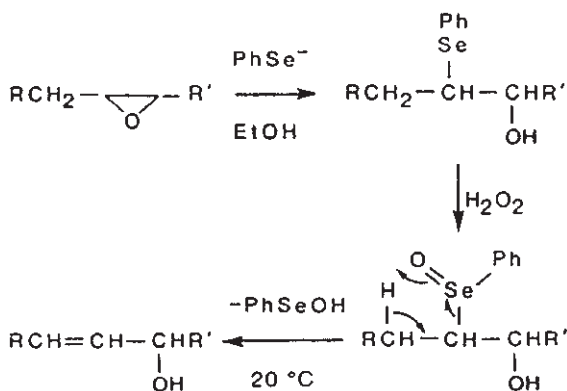
Применение производных селена в органическом синтезе (Liotta, 1986) основано на переходе между степенями окисления $\text{Se}^{\text{II,IV,VI}}$, что можно продемонстрировать на следующих примерах:

- β-Кетоселеноксиды превращаются в α,β-ненасыщенные карбонильные соединения в результате **син-элиминирования** RSeOH (Reich, Sharpless, 1973):

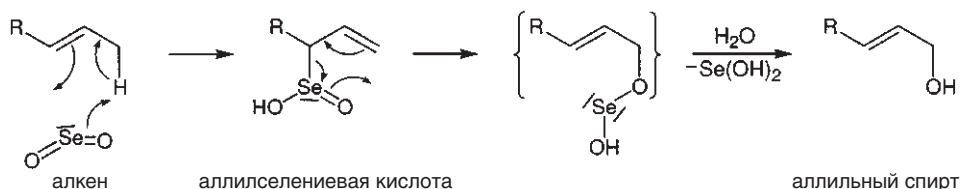


Это один из наиболее мягких методов получения **енонов** из альдегидов, кетонов или эфиров.

- Сходным образом эпоксиды можно превратить в **аллильные спирты**:

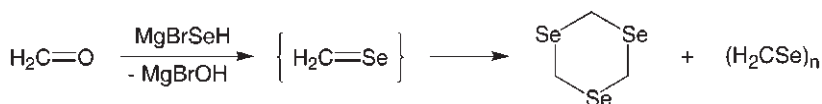


- Последовательность реакций регенерирует двойную связь $\text{C}=\text{C}$, замаскированную в виде эпоксида в исходной молекуле.
- Надежное **окисление** алкенов в аллильные спирты **диоксидом селена** предположительно протекает через селеноорганические интермедиаты (Sharpless, 1973):

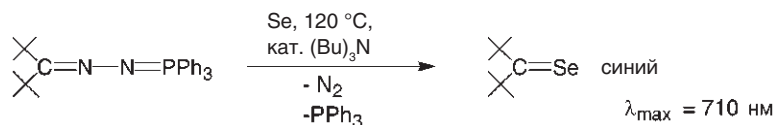


Роль **производных теллура** в органическом синтезе значительно меньше, чем их селеновых аналогов. Это обусловлено главным образом неприятными свойствами многих теллурурганических соединений, особенно содержащих небольшие заместители R (с. 222). С другой стороны, многие производные Te реагируют в более мягких условиях благодаря слабой связи Te—C, а также легко кристаллизуются (*Engman*, 1985). Синтетические методы с использованием теллурурганических соединений включают C—C-сочетание, протекающее через высвобождение элементарного теллура, и окислительное превращение в различные функциональные группы. Конечно, такие методы используются только в том случае, если они имеют уникальные преимущества перед множеством других безопасных синтезов. Несколько наиболее часто применяемых синтетических реакций основаны на неорганических реагентах, таких как Na_2Te , Na_2Te_2 или NaHTe , которые, по-видимому, превращаются в теллурурганические интермедиаты. Синтетический потенциал производных Te остается пока недооцененным.

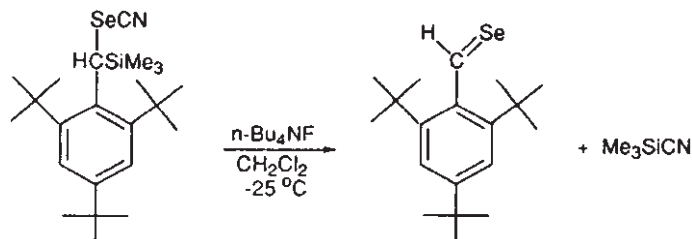
Академический интерес, как и в случае элементов 14-й и 15-й групп, представляют соединения с кратными **$p_\pi-p_\pi$ -связями** между углеродом и селеном или теллуrom. Монозамещенные селенкарбонильные соединения олигомеризуются с потерей кратной связи. Например (*Mortillaro*, 1965):



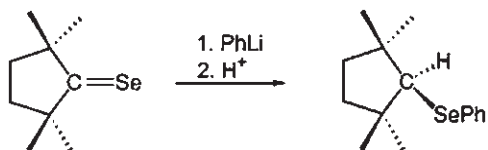
Однако **селеноны (селенокетоны)** с двумя объемистыми заместителями могут существовать в виде стабильных мономеров (*Barton*, 1975):



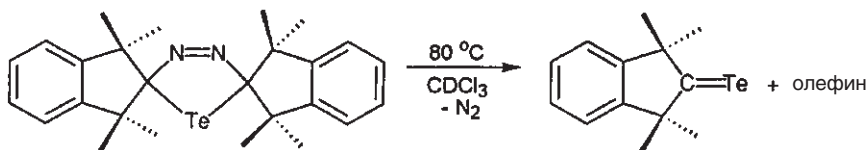
Как и во многих других синтезах кратных связей углерод—непереходный элемент, первый селеноальдегид был получен элиминированием силильной группы, в данном случае из α -силилселеноцианата (*Okazaki*, 1989):



По-видимому, в двойной связи $C=Se$ превалирует структура $C^{\delta-}-Se^{\delta+}$, т. е. ее полярность обращена по сравнению с карбонильной группой $C=O$, поскольку присоединение литийорганических реагентов происходит следующим образом:



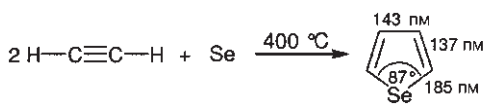
Первый **теллурон (теллурокетон)** был получен Оказаки (*Okazaki*, 1993) ретроциклизацией 1,3,4-теллурадиазолина с количественным выходом:



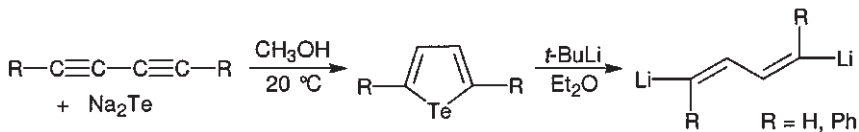
Термическая устойчивость этого теллурона указывает на то, что «правило двойных связей» имеет меньшее значение для непереходных элементов 16-й группы.

Селенокарбонил $C\equiv Se$, образующийся из CSe_2 в высокочастотном разряде, полимеризуется уже при $-160^\circ C$. Поэтому его можно идентифицировать только по продуктам реакций перехвата (*Steudel*, 1967) или в виде лиганда в комплексах переходных металлов (с. 346). В этом контексте интересно отметить стабильность исходного мономерного CSe_2 , который можно перегнать при $125^\circ C$ без разложения.

Склонность элементов 16-й группы к участию в $p_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии с углеродом можно оценить по характеру сопряжения и свойствам гетероциклопентадиенов C_4H_4E ($E = O, S, Se, Te$). **Селенофен** (*Peel*, 1928) и **теллурофен** (*Mack*, 1966) — легкодоступные, хорошо охарактеризованные соединения:



Структурные параметры селенофена получены из его микроволнового спектра (*Magdesieva*, 1969). Расстояние $Se-C$ немного короче обычной одинарной связи $d(Se-C) = 193$ nm.



Циклизация протекает через гидротеллурирование с помощью H_2Te , который образуется при гидролизе Na_2Te . Раскрытие цикла с обменом Te на Li приводит к производным 1,4-дилитиобутадиена, которые можно использовать для синтеза других металлотов или гетеролов, таких как силот, станнол или арсол (*Tamao*, 1998).

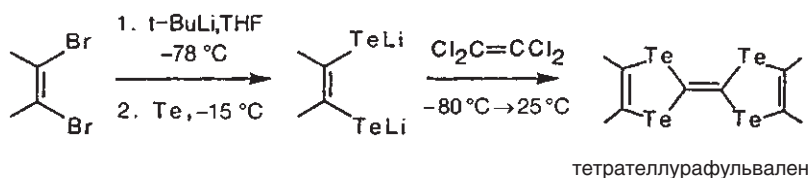
Судя по химическим свойствам (доминирование электрофильного замещения над присоединением), а также физико-химическим критериям (длины связей, спектры ЯМР ^1H) селенофен и теллуорофен имеют ароматический характер.

В целом, **ароматичность убывает в следующем ряду** (Marino, 1974):

бензол > тиофен > селенофен > теллуорофен > фуран

Следует отметить, что ароматическая природа селенофена резко отличается от диенового характера изоэлектронного арсола $\text{C}_4\text{H}_4\text{AsH}$ (с. 214).

Тетраселенафульвалены, интересные проводниковые свойства, которых уже были упомянуты во введении, имеют по два атома селена на каждый пятичленный цикл. Соответствующие соединения теллура также были синтезированы (Wudl, 1982):

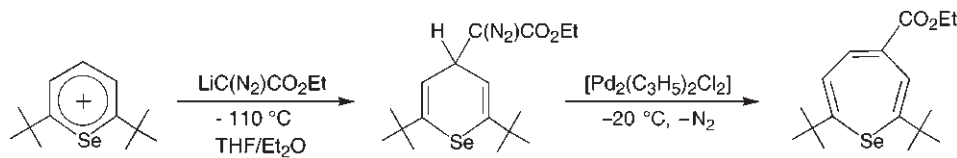


Селенапирилийвый катион (селениний-катион) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Se}^+$ был получен отщеплением гидрида от 4Н-селенопирана:



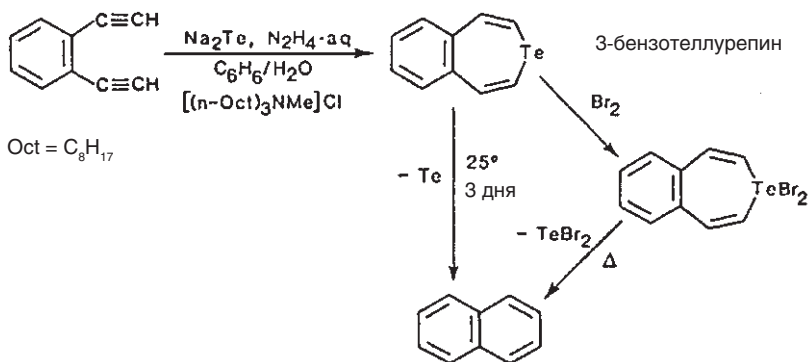
Соли селенапирилия разлагаются со взрывом выше $200\text{ }^\circ\text{C}$, даже при наличии «безобидного» противоиона.

орто-Замещенные производные селенапирилия можно превратить в семичленный цикл — **селенепин** (Murata, 1990).



Селенепин выбрасывает атом селена при комнатной температуре, что затрудняет его получение в чистом виде. Хотя тиофен и селенофен одинаково устойчивы, тиепин значительно стабильнее селенепина.

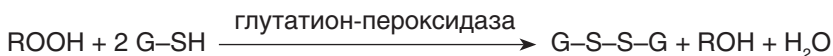
Гидротеллурирование позволяет получить семичленный цикл — **теллурепин**. Его термическая неустойчивость напоминает свойства борепинов (с. 90) и может быть проиллюстрирована легким отщеплением Te или TeBr_2 (Tsuchiya, 1991):



Селенорганические соединения в окружающей среде

Селен является жизненно-важным микроэлементом для высших организмов (Schwarz, 1957). Диета, исключая селен, приводит к нарушению работы печени и гемолитическим процессам, разрушающим эритроциты крови. В теле человека содержится около 10–15 мг селена; дневной прием более 500 мкг токсичен, однако прием менее 50 мкг вызывает симптомы дефицита. Этот чрезвычайно узкий терапевтический диапазон требует точного дозирования селеновых пищевых добавок, если необходимо повысить его содержание в организме.

Селен играет важную биохимическую роль как компонент глутатионпероксидазы — энзима, ответственного за защиту определенных SH-групп и разложение пероксидов. Таким образом, соединения селена выступают в роли **антиоксидантов** (Rotruck, 1973):



G-SH = глутатион, γ -L-глутамил-цистеинил-глицин; окислительная димеризация этого пептида осуществляется через SH-группы центрального цистеина аминокислоты.

Селенсодержащим компонентом глутатионпероксидазы является аминокислота селеноцистеин $\text{HSeCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (Stadtman, 1984). Детали механизма ее каталитического действия до сих пор не известны.

Среди других органических соединений селена, обнаруженных в живых организмах, можно отметить селенометионин $\text{MeSe}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, триметилселенониевые соли $\text{Me}_3\text{Se}^+\text{X}^-$ и диметилселен Me_2Se . Последний является причиной чесночного запаха, появляющегося в выдохе человека при отравлении селеном. Образование Me_2Se из неорганических компонентов способствует детоксикации: диметилселен летуч и менее вреден, чем металлический селен или его оксоанионы. Это, кстати, полностью противоположно токсическому действию ртути, которая загрязняет окружающую среду в основном за счет биометилирования (с. 77).

Соединения, меченные радиоактивным изотопом ^{75}Se (β - и γ -распад, $\tau_{1/2} = 118,5$ дней), используются в диагностической медицине (Masukawa, 1987). В частности, ^{75}Se -селенометионин подходит для исследования поджелудочной железы.

11 Органические соединения меди, серебра и золота (группа 11)

Хотя медь, серебро и золото относятся к переходным металлам, их органические соединения несколько отличаются по строению и свойствам от органических соединений металлов групп 3–10. Обсуждение химии Cu, Ag и Au в середине курса следует сложившейся традиции и позволяет плавно перейти от непереходных элементов к переходным.

11.1. Органические соединения меди и серебра

Первое соединение меди с углеродом — взрывчатый ацетиленид $\text{CuC}\equiv\text{CCu}$ — был синтезирован Бёттгером (*Böttger*) в 1859 г. В настоящее время наибольший интерес медьорганические соединения представляют в связи с их использованием в органическом синтезе. Первым успехом в этой области было открытие реакции производных меди с галогеналканами (*Gilman*, 1936) и Cu^{I} -катализируемого 1,4-присоединения реагентов Гриньяра к α,β -непредельным кетонам (*Kharash*, 1941). Образование медьорганических интермедиатов в последнем случае было доказано Хаусом (*House*, 1966). Центральным достижением с точки зрения органического синтеза можно считать синтез первого литий-купратного комплекса $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ в 1952 г. (*Gilman*, 1952).

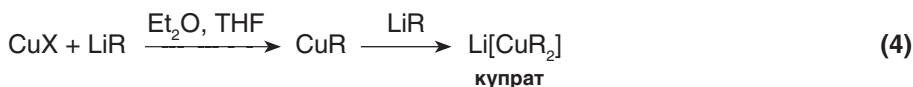
Несмотря на такой прогресс, бинарные медьорганические соединения были выделены и структурно охарактеризованы только в течение двух последних десятилетий. Это объясняется высокой чувствительностью производных RCu к воздуху и влаге, а также их низкой растворимостью в инертных средах. Проблему для исследования также представляет тенденция к образованию сольватов и нестехиометрических аддуктов типа $(\text{RCu})_x \cdot (\text{CuBr})_y$.

В своих органических соединениях Cu и Ag всегда имеют степень окисления +I. Исключение составляет тетразамещенный аргентат(III)-анион $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$, который существует только благодаря акцепторным группам CF_3 .

В этой главе мы рассмотрим σ -производные Cu, Ag и Au; π -комплексы обсуждаются далее, в главах, посвященных соответствующим лигандам (гл. 13–16).

Синтез

Органические производные меди

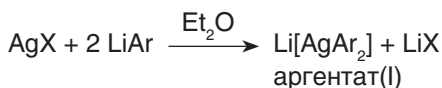
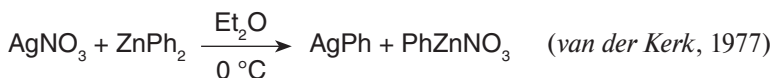
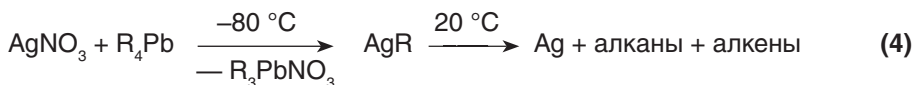


Хорошим источником CuX служит тетрамерный комплекс $[(\text{Bu}_3\text{P})\text{CuI}]_4$.

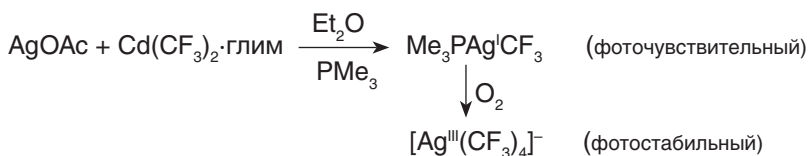
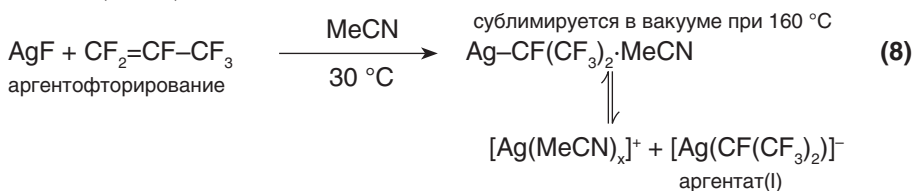
Термин «купрат» отражает сложное и часто неопределенное строение этих соединений в растворе и твердой фазе. Традиционно различают купраты «низкого порядка» $\text{M}^{\text{I}}\text{CuR}_2$ и «высокого порядка» $\text{M}^{\text{I}}_n\text{Cu}_m\text{R}_{n+m}$ ($n+m > 2$). Помимо этого, можно провести разделение на **гомокупраты** $\text{M}^{\text{I}}_n\text{Cu}_m\text{R}_{n+m}$ ($n+m \geq 2$) и **гетерокупраты** $\text{M}^{\text{I}}_n\text{Cu}_m\text{R}_{n+m-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Hal, CN, OR}$ и т. д.; $\text{R}_{n+m} = \text{R}' + \text{R}'' + \dots$).

Органические производные серебра

Соединения серебра значительно менее стабильны, чем их медьорганические аналоги:



Производные с **перфторалкильными** заместителями $\text{R}_\text{F}\text{Ag}$ несколько более устойчивы (с. 281):



Ацетилениды серебра можно синтезировать металлизацией в присутствии основания:

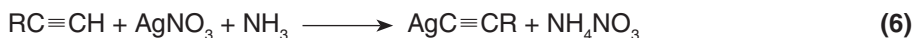


Таблица: Термические свойства некоторых органических производных Cu и Ag

Соединение	Температура разложения, °C	Форма ассоциации
CuMe	> -15 (взрыв)	
AgMe	-50	
CuPh	100	полимер
CuC ₆ F ₅	220	тетрамер
AgPh	74	полимер
CuCH ₂ SiMe ₃	78 (плавление)	тетрамер
CuC≡CR	200	полимер
AgC≡CR	100–200	полимер

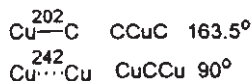
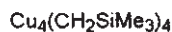
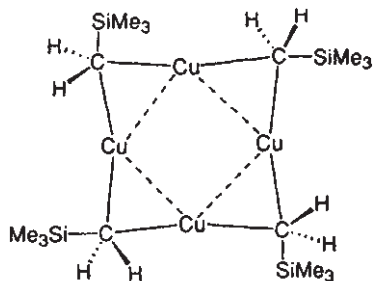
Строение и свойства

Хотя медьорганические реагенты широко используются в синтезе, долгое время информация об их строении практически отсутствовала. Эта ситуация изме-

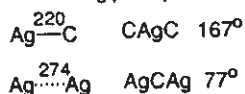
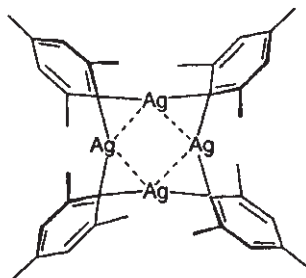
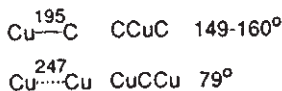
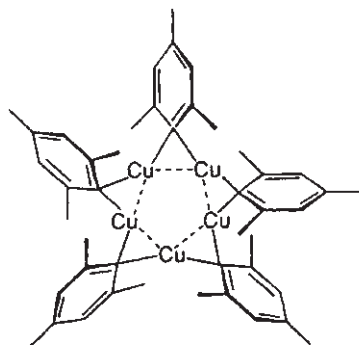
нилась только в течение двух последних десятилетий в результате исследования многих кристаллических структур методом РСА. Однако проблема таким образом решена лишь частично, поскольку строение реагирующих частиц в растворе совершенно не обязательно соответствует наблюдаемому в твердой фазе. Это особенно верно для синтетически важных купратных реагентов.

Первая кристаллическая структура **алкильного** производного меди $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cu}$ была опубликована Лаппертом в 1973 г. (*Lappert, 1973*). Это соединение достаточно устойчиво, поскольку группа Me_3SiCH_2 блокирует внутримолекулярные (благодаря отсутствию β -водородных атомов) и межмолекулярные (за счет стерического экранирования) пути распада. Эбуллиоскопические измерения показали, что тетрамерная ассоциация, имеющая место в кристалле, сохраняется и в бензольном растворе.

В данном случае атом меди(I) имеет наиболее предпочтительное координационное число 2 с линейным расположением лигандов. Для тетрамера это соответствует плоскому циклу Cu_4 . Фрагменты $\text{Cu}-\text{C}-\text{Cu}$ можно рассматривать как мостиковые $2e3s$ -связи, образующиеся в результате взаимодействия орбиталей $\text{C}(\text{sp}^3)$ и $\text{Cu}(\text{sp})$ (*Lappert, 1977*). Для сравнения: в металлической меди $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 256$ пм; ионный радиус $r(\text{Cu}^+) = 96$ пм.

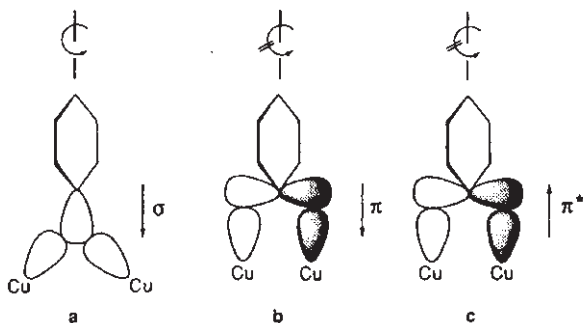


Несольватированные **арильные** производные меди и серебра также кристаллизуются в виде олигомеров (*Floriani, 1989*):

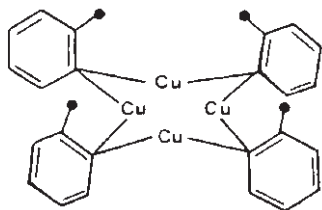


В растворе, однако, доминирует димерная форма.

Природа мостиков Cu—C—Cu аналогична связям Al—C—Al в Al_2Ph_6 , хотя благодаря наличию Cu(3d)-орбиталей возможны дополнительные взаимодействия Cu(3d)→арил(π^*):



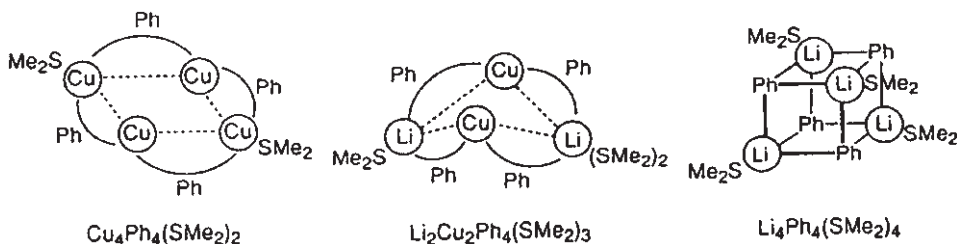
Взаимодействие Cu—Cu:	связывающее	антисвязывающее	антисвязывающее
Вращение фенильного кольца:	есть	нет	нет



Низкотемпературные спектры ЯМР ^1H комплекса $[(2\text{-толил})\text{Cu}]_4$ указывают на существование нескольких стереоизомеров. Это подтверждает наличие заметного барьера для вращения фенильного кольца и находится в соответствии с участием орбиталей типа **b** или **c** в построении мостиков Cu—C—Cu (Noltes, 1979).

Вклад структур **b** и **c** также объясняет большую устойчивость арильных производных меди по сравнению с алкильными.

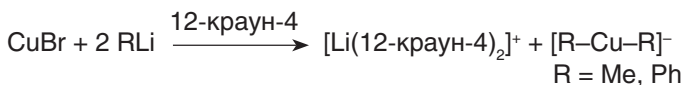
Интересные результаты были получены при кристаллизации серии соединений CuPh, LiCuPh₂ и LiPh из растворов в диметилсульфиде (Power, 1990):



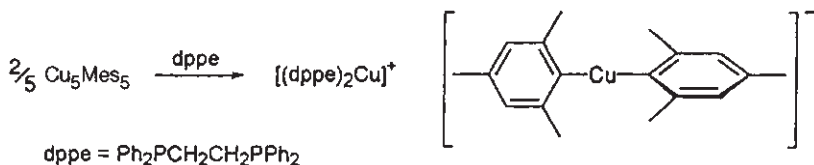
Структура купрата высокого порядка $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_3$ напоминает структуру бинарного соединения $\text{Cu}_4\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_2$, в которой два атома меди заменены атомами лития. Замена двух оставшихся атомов Cu приводит к бинарному органическому соединению лития $\text{Li}_4\text{Ph}_4(\text{SMe}_2)_4$. Этот процесс сопровождается деформацией фрагмента M_4 : от планарного цикла Cu_4 к согнутому по диагонали Li_2Cu_2 и тетраэдру Li_4 . Последняя структура относится к типу гетерокубана A_4B_4 , который часто встречается в литийорганической химии.

Литиевые купраты можно также рассматривать как контактную ионную пару купратного аниона CuR_2^- и катиона Li^+ . Для получения **изолированных**

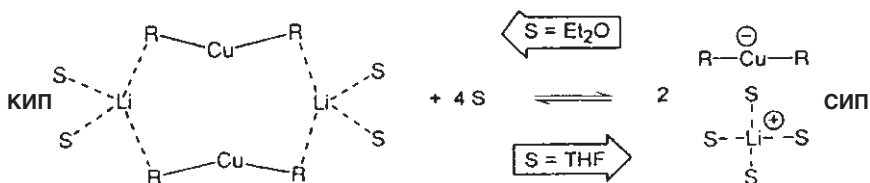
купрат-анионов можно разрушить этот ассоциат связыванием в комплекс иона Li^+ , например, с помощью краун-эфира (Power, 1985):



Сходный принцип можно использовать для получения купрат-анионов из бинарных соединений меди:

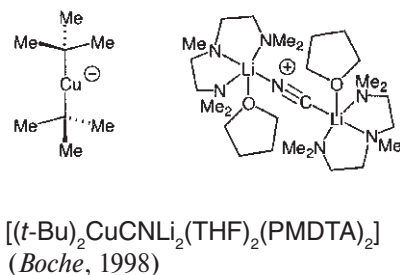
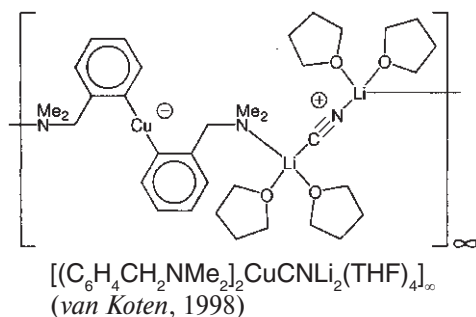


Для понимания реакционной способности литиевых купратов необходима информация об ассоциации ионов в растворе, т.е. о том находится ли в растворе контактная ионная пара (**КИП**) или сольватно-разделенная ионная пара (**СИП**):



Анализ положения равновесия стал возможным благодаря спектроскопии ^1H , ^6Li -HOESY (Gschwind, 2000) (см. также с. 39). Определение соотношения компонентов смеси основано на значительном различии расстояний $^6\text{Li}\cdots^1\text{H}$ (из группы R) в контактной и сольватно-разделенной ионной паре, что отражается на интенсивности соответствующих кросс-пиков. Было обнаружено, что в THF литиевые купраты преимущественно диссоциированы, в то время как диэтиловый эфир благоприятствует образованию контактных пар. Так как комплексы LiCuR_2 атакуют еноны значительно быстрее в Et_2O , чем в THF, разумно предположить, что реальными реагирующими частицами являются контактные пары. По-видимому, катионы Li^+ с высокой льюисовской кислотностью активируют карбонильные группы енонов и ускоряют присоединение. В случае же раствора в THF кислотность Li^+ заметно снижена за счет образования стабильных сольватных комплексов $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ (Boche, 2000).

Для синтетически важных **цианокупратов** долгое время отсутствовала структурная информация о типе координации цианид-иона. Рентгеноструктурный анализ показал, что анион CN^- связывает два катиона лития и приводит к образованию в кристалле изолированных ионов $[\text{Li}_2\text{CN}\cdot\text{solv}]^+$ и $[\text{R}_2\text{Cu}]^-$. Таким образом, с точки зрения строения, цианокупраты формально «высокого порядка» (с. 226) $\text{Li}[\text{CuR}(\text{CN})]$ на самом деле являются купратами «низкого порядка» («купратами Гилмана»). Предполагается, что подобная ассоциация присутствует и в растворе. В некоторых более сложных случаях, как, например, в кристалле купрата «низкого порядка» $[t\text{-BuCu}(\text{CN})\text{Li}(\text{OEt}_2)]_\infty$, мостиковая связь Li-CN-Cu становится более выгодной, чем связь Li-CN-Li (Boche, 1998).



Соединения меди в органическом синтезе

Синтезы с использованием медьорганических соединений можно приближенно разделить на две группы:

- Методы (1–3), в которых **медная пыль** или **неорганические соединения меди** добавляют в каталитическом или стехиометрическом количестве в реакционную смесь. В этих реакциях предполагается или доказано промежуточное образование медьорганических интермедиатов. Вместе с тем, степень окисления меди в промежуточных соединениях часто неизвестна, и классификация реакции — «восстановительное сочетание» или «окислительное сочетание» — зависит только от того, какой реагент имеется ввиду — исходный арилгалогенид или образованное из него производное меди.
- Методы (4–7), в которых **медьорганические соединения** являются исходными веществами или целевыми продуктами.

В этом разделе методы приведены приблизительно в порядке хронологии их первого применения.

1. Восстановительное сочетание: реакция Ульмана

Этот гетерогенный синтез симметричных биариллов разработан в 1904 г.; он требует использования тонко измельченной медной пыли (см. также *Fanta*, 1964). Реакцию ускоряют высокая температура и электроотрицательные заместители в арене.

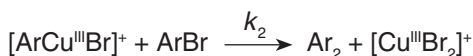
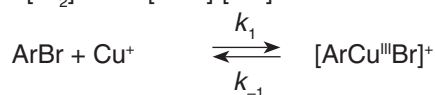


При использовании растворимого трифлата меди $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cu}^I$ эту реакцию можно провести в гомогенном варианте, что позволило изучить ее кинетику и сделать выводы о механизме (*Cohen*, 1976).

По данным
эксперимента:

$$d[\text{Ar}_2]/dt = k[\text{ArBr}]^2[\text{Cu}^I]$$

Механизм:

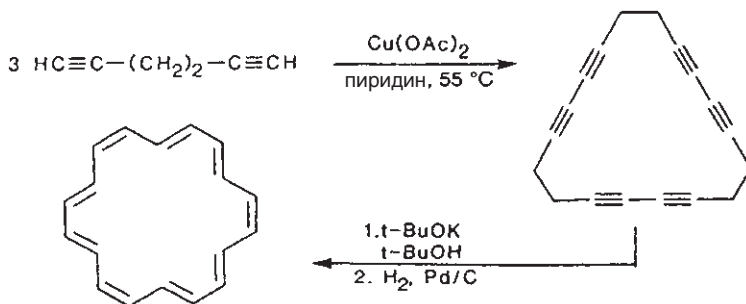


Окислительное присоединение ArBr приводит к изменению степени окисления меди $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{III}}$. Дальнейшая реакция протекает как нуклеофильная атака арила из $[\text{ArCu}^{\text{III}}\text{Br}]^+$ на вторую молекулу ArBr .

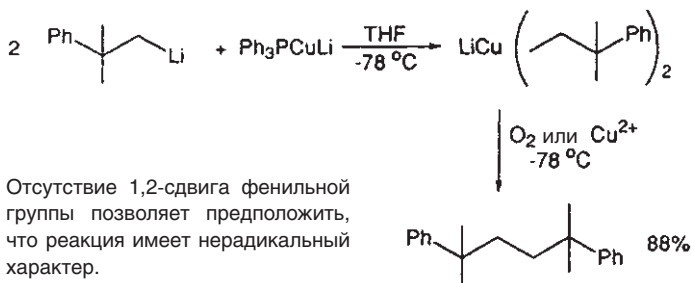
2. Окислительное сочетание: реакция Глейзера

Эта реакция, известная с 1869 г., представляет собой окислительное сдвигание терминальных алкинов в присутствии солей Cu^{I} и O_2 (Glaser, 1869). Эглинтон (Eglinton, 1956) предложил использовать в качестве катализатора более доступные соли Cu^{II} , а также ввести пиридин в качестве основания.

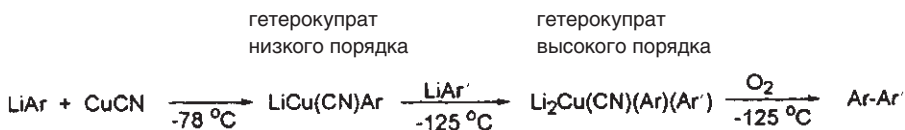
Ниже приведена схема классического синтеза [18]аннулена — одного из соединений сыгравших ключевую роль в развитии концепции ароматичности (Sondheimer, 1962):



Окислительное сочетание ди(органо)купратов может также протекать внутримолекулярно, например (Whitesides, 1967):

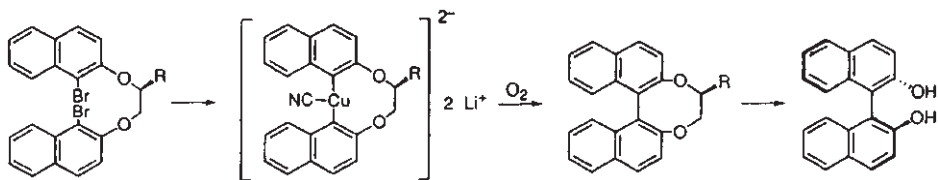


Аккуратное проведение последовательного синтеза позволяет получить несимметричные диарилы (Lipshutz, 1993):



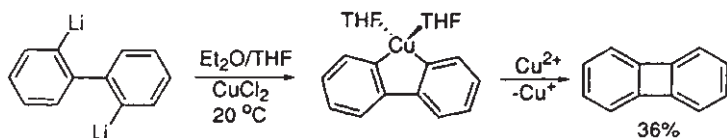
выход 78–90%
кросс-сочетание > 96%

Окислительное сочетание можно использовать и для стереоселективного синтеза биариллов с аксиальной хиральностью. В этом случае необходимо чтобы перед образованием гетерокупрата арилгалогениды были связаны хиральным мостиком, который затем удаляют после образования С—С-связи (*Lip-schutz*, 1994).



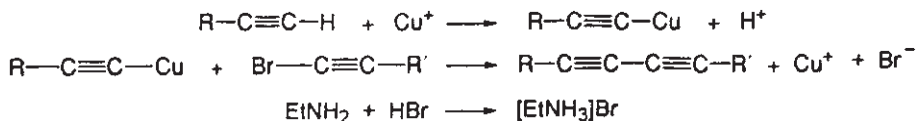
Синтезированные таким способом энантиомерно чистые бис(арил)диолы могут в дальнейшем служить строительными блоками для веществ, способных к распознаванию хиральности (например, катализаторов — см. *Noyori*, 1979).

Синтез бифенилена также протекает через внутримолекулярное окислительное сочетание (*Wittig*, 1967):



3. Редокс-нейтральное сочетание: реакция Кадью—Ходкевича

Этот метод, разработанный Кадью (*Cadiot*, 1957), особенно хорошо подходит для синтеза несимметричных диенов. Исходными реагентами являются терминальный алкин и 1-бромалкин, которые претерпевают С—С-сочетание в присутствии амина и каталитических количеств соли Cu^{I} :



Реакция протекает при комнатной температуре и не затрагивает большинство функциональных групп. Если R или R' — защитная группа (Me_3Si), то ее удаление позволяет генерировать новый терминальный алкин и продолжить наращивание цепи. Таким образом, можно синтезировать полиалкины, представляющие интерес для химии новых материалов («молекулярных углеродных проводов») (*Gladysz*, 2000)

4. Термическое сочетание

Сочетание некоторых медьорганических соединений может происходить при нагревании:

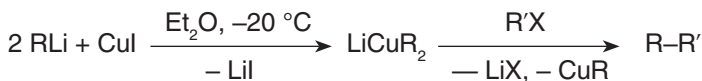


Выход 99%; Z,Z-селективность 95%

В этой реакции конфигурация двойной связи сохраняется неизменной. Такая стереоселективность позволяет исключить участие пропенильных радикалов в качестве интермедиатов, поскольку аналогичные винильные радикалы теряют свою конфигурацию со скоростью, характерной для диффузионно-контролируемых реакций (*Whitesides*, 1971).

5. Нуклеофильное замещение в органических галогенидах под действием купратов

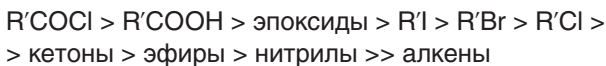
Синтез и последующая *in situ* реакция литиевых купратов LiCuR_2 (реагентов Гилмана, *Gilman*, 1952) с $\text{R}'\text{X}$ дает несимметричные продукты сочетания $\text{R}-\text{R}'$:



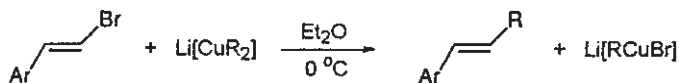
R = алкил, алкенил, арил, гетероарил

R' = ацил, алкил, алкенил, арил, гетероарил

В отличие от бинарных соединений RCu литиевые купраты LiCuR_2 растворимы в эфире. При этом они менее активны, чем исходные литийорганические реагенты RLi , что позволяет проводить реакции более селективно. В целом, реакционная способность органических субстратов по отношению к LiCuR_2 уменьшается в следующем ряду:



Конкурирующие реакции, такие как обмен металл-галоген и элиминирование, также менее характерны для LiCuR_2 по сравнению с RLi . В процессе образования связи $\text{C}-\text{C}$ -конфигурация атакующего атома группы R сохраняется, а конфигурация субстрата $\text{R}'\text{X}$ обращается. Вместе с тем *цис/транс*-конфигурация (в случае, если $\text{R}'\text{X}$ = алкенилгалогенид) сохраняется при замещении:



Использование цинкорганических соединений RZnX вместо RLi в качестве первоначальных источников карбанионов в этой реакции позволяет расширить область применения метода за счет большей толерантности к функциональным группам (с. 71).

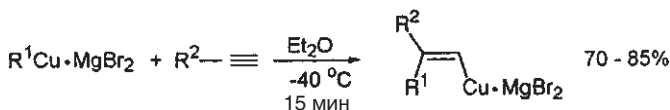
Как правило, гомокупраты LiCuR_2 и ZnXCuR_2 переносят в реакции только одну из двух групп R . В случае ценных заместителей разумно использовать смешанные купраты типа $\text{LiCuR}_{\text{NT}}\text{R}_1$, в которых может реагировать только группа R_1 , но не R_{NT} . Подходящим фрагментом R_{NT} является алкинил $-\text{C}\equiv\text{CR}$ (*Corey*, 1972) или объемистый фосфид $-\text{P}(t\text{-Bu})_2$ (*Bertz*, 1982).

Еще одной синтетически ценной вариацией метода является использование цианокупратов, особенно высокого порядка типа $\text{Li}_2\text{CuR}_2(\text{CN})$, которые сочетают в себе уникальную стабильность гетерокупратов и высокую активность гомокупратов. Их применение удобно в случае относительно инертных субстратов $\text{R}'\text{X}$, например вторичных галогенидов и эпоксидов.

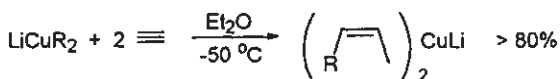
Хиральный спирт для этой реакции легко получить из природной D-камфоры и регенерировать после синтеза.

7. Карбокупирирование

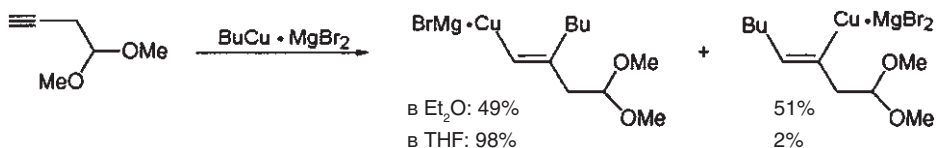
Медьорганические реагенты легко присоединяются к терминальным алкинам (но не к алкенам) с высокой **регио- и стереоселективностью** (>99,5% *син*-изомера) (*Normant*, 1971):



Присутствие $MgBr_2$ необходимо для успешного протекания реакции, по-видимому, из-за образования гетерокупратов типа $MgBr[BrCuR]$. Литиевые купраты $LiCuR_2$ особенно активны и присоединяются к двум молекулам ацетилена:

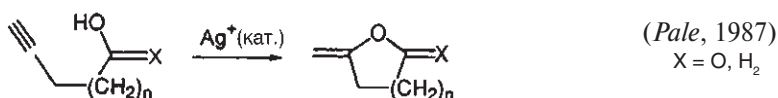


Алкенильные производные меди, полученные по этой реакции, обладают значительным синтетическим потенциалом. Ограничением метода является низкая региоселективность для функционально-замещенных алкинов по сравнению с родоначальными соединениями. Это можно объяснить образованием комплексов меди с гетероатомами функциональных групп, что приводит к нивелированию действия стерических эффектов.

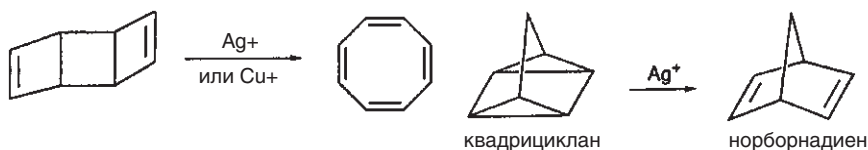


Соединения серебра в органическом синтезе

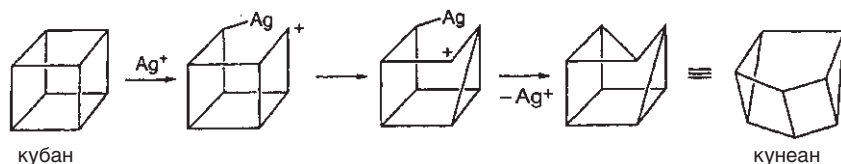
Органические производные серебра долгое время оставались на периферии синтетической химии из-за их термической неустойчивости, фоточувствительности и, частично, цены. Помимо классической перегруппировки Вольфа, катализируемой Ag_2O , можно отметить использование $AgNO_3$ для разделения алкенов в виде комплексов $(\eta^2\text{-алкен})Ag^I$, а также новый метод циклизации гидроксисилкенов в присутствии Ag^+ :



С точки зрения металлоорганической химии наиболее интересны скелетные перегруппировки напряженных циклов, катализируемые ионами серебра (см. также с. 280 и *Bishop*, 1976):



Согласованная перегруппировка такого типа запрещена по симметрии (по правилам Вудворда—Хоффмана). Однако присутствие ионов переходных металлов позволяет провести ее через многостадийную последовательность превращений. Изомеризация кубана в кунеан также протекает в мягких условиях с промежуточным образованием органического производного серебра:

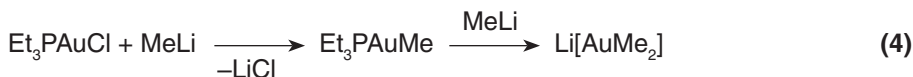


11.2. Органические соединения золота

В химии золота наиболее распространены соединения со степенью окисления Au^{I} и Au^{III} . Неорганические производные $\text{Au}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$, как правило, имеют координационное число 2, линейную геометрию и 14 ВЭ-конфигурацию. Реже встречаются соединения с координационным числом 3 (плоский треугольник, 16 ВЭ) и 4 (тетраэдр, 18 ВЭ). В свою очередь комплексы Au^{III} имеют координационное число 4 (плоский квадрат, 16 ВЭ). При этом $\text{Au}(6p_z)$ -орбиталь останется вакантной. У неорганических соединений Au^{III} также встречаются координационные числа 5 и 6. Для органической химии золота типичны комплексы Au^{I} (**КЧ 2, линейная геометрия**) и Au^{III} (**КЧ 4, плоский квадрат**). В этом разделе рассмотрены только σ -соединения золота; комплексы с лигандами более высокой гаптности обсуждаются в гл. 15.

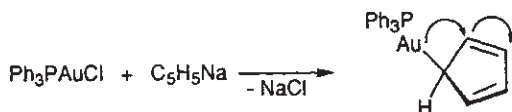
Соединения Au^{I}

Соединения Au^{I} преимущественно получают в виде **аддуктов RAuL** ($\text{L} = \text{PR}_3$, RNC) и **ауратов MAuR_2** , причем последние весьма неустойчивы (*Kochi*, 1973):



Органические аураты становятся значительно стабильнее при связывании в комплекс катиона M^+ (*Tobias*, 1976). Так, $[\text{Li}(\text{PMDT})]^+[\text{AuMe}_2]^-$ разлагается только при 120 °C (PMDT — пентаметилдиэтилентриамин).

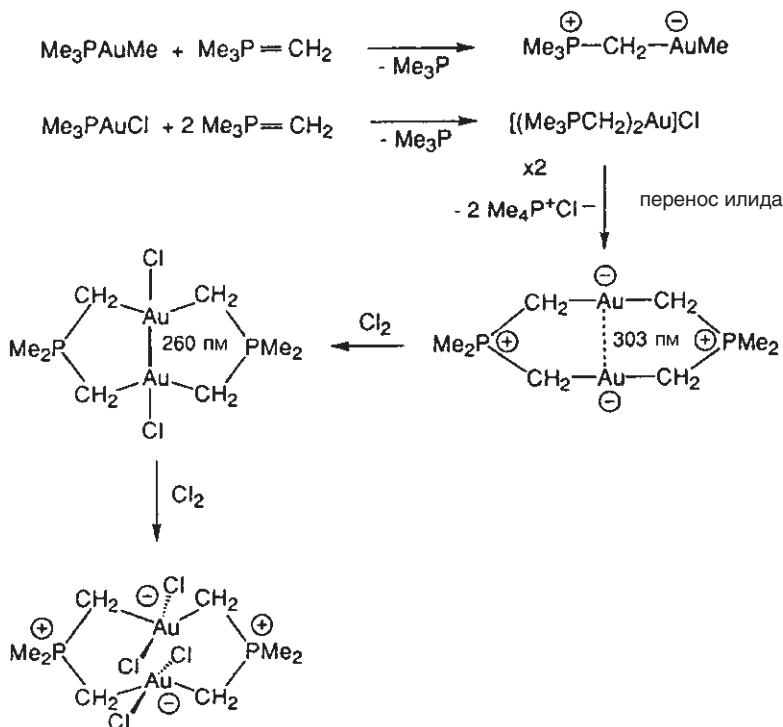
Анион $[\text{AuMe}_2]^-$, как и изоэлектронные частицы HgMe_2 , TlMe_2^+ , PbMe_2^{2+} , имеет линейное строение. Циклопентадиенильное производное золота имеет, согласно спектрам ЯМР ^1H , динамическую структуру:



Галогеналкильные соединения золота доступны по реакции внедрения карбена:

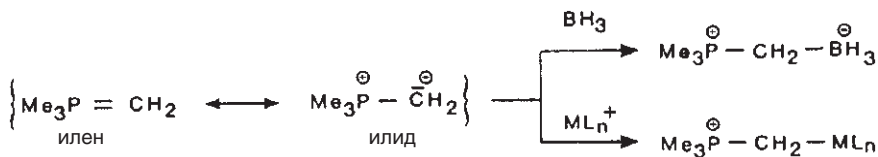


Au^{I} имеет высокое сродство к илидам фосфора $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (Schmidbaur, 1975):

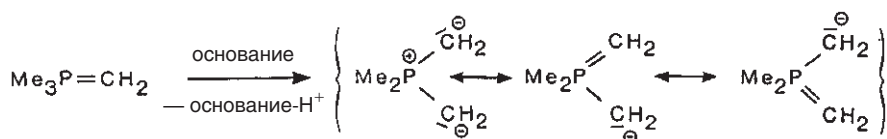


Первый продукт окисления содержит связь $\text{Au}-\text{Au}$ и, следовательно, должен считаться соединением Au^{II} . Дополнительным свидетельством в пользу этого является мессбауэровский спектр на ядрах ^{197}Au и данные ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа). Дальнейшее окисление приводит к комплексу Au^{III} .

Комментарий относительно илидных лигандов



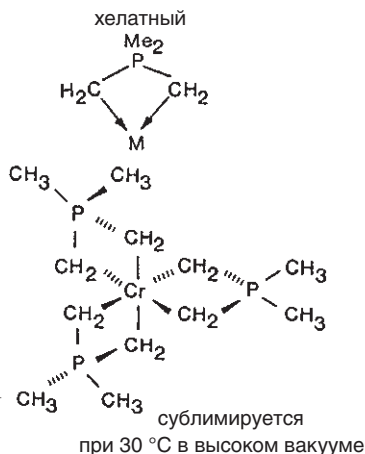
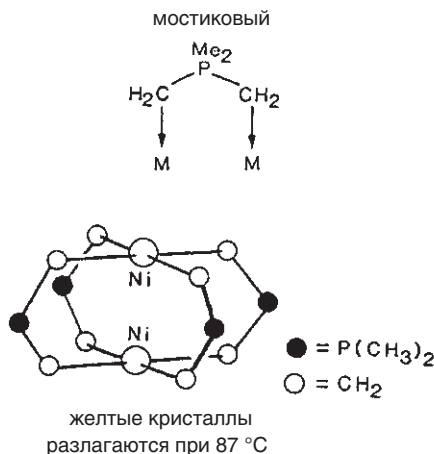
Реакции, приведенные на схеме, сопровождаются переносом отрицательного заряда с карбаниона на акцептор, например на кислоту Льюиса или координационно-ненасыщенный металлофрагмент ML_n^+ . Повторное депротонирование переводит илид в **фосфониодиид**, который выступает в качестве хелатирующего или мостикового лиганда:



Если основанием является другая молекула илида, то такой процесс называется переносом илида:

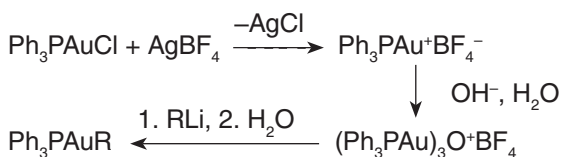


Типы координации фосфониодиридов:

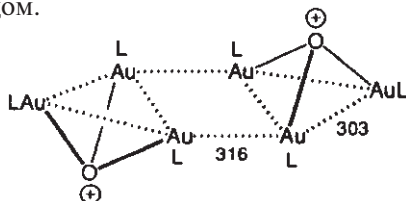


Мостиковая координация приводит к σ -комплексам, которые в случае металлов подгруппы меди (Cu, Ag, Au) обладают исключительной стабильностью.

Связь Au—C также образуется в результате прямого **аурирования**. Удобным источником LAu^+ является катион трис(трифенилфосфинзолото)оксония (Nesmeyanov, 1980):

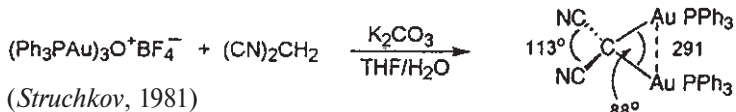


Этот метод позволяет быстро получать целевые соединения с высоким выходом.

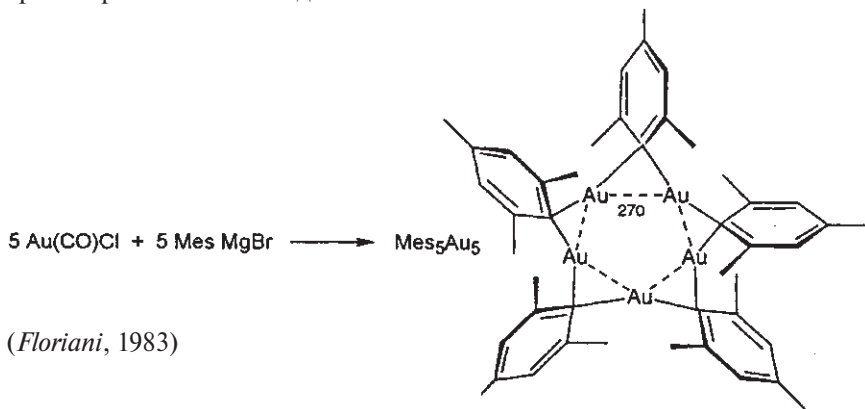


Интересна структура кристаллической соли $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, в которой катионы образуют димеры, несмотря на электростатическое отталкивание. Внутри- и межмолекулярные расстояния Au—Au лежат между $d(\text{Au—Au})_{\text{металл}} = 288 \text{ пм}$ и $d(\text{Au—Au})_{\text{Ван-дер-Ваальс}} = 332 \text{ пм}$.

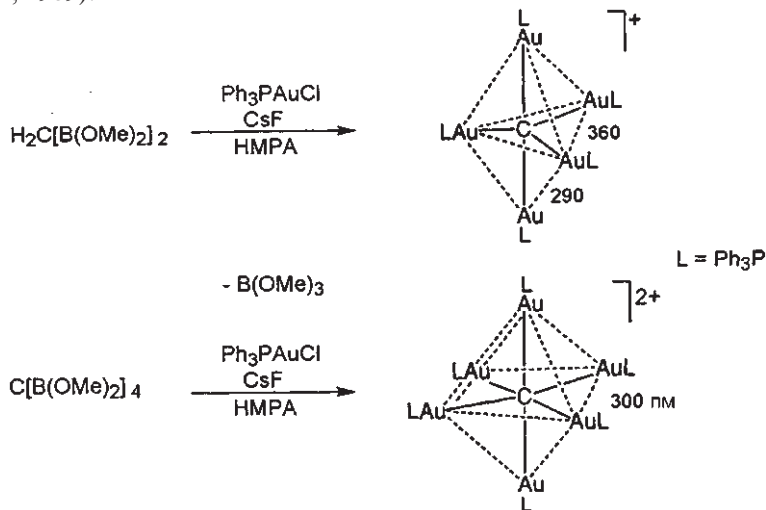
Такая геометрия позволяет предположить наличие в катионе $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+$ взаимодействий **золото—золото**. Как будет показано далее, эти взаимодействия характерны для всей металлоорганической химии золота.



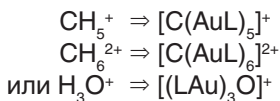
Несмотря на две объемистые группы PPh_3 , расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ значительно меньше, чем сумма вандерваальсовых радиусов. Такое **ауофильное притяжение** между центрами $\text{Au}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$ имеет энергию порядка 30 кДж/моль и сравнимо по силе с водородной связью. Взаимодействия $\text{Au}-\text{Au}$ также характерны для бинарных органических соединений золота:



Более того, благодаря аурофильному притяжению существуют необычные кластеры золота — полиэдры из фрагментов $[\text{LAu}^{\text{I}}]^+$ с заключенным внутри (интерстициальным) атомом углерода (формально — карбанионом C^{4-}) (*Schmidbaur*, 1989).



В аурометановых катионах координационное число углерода достигает 5 или 6. На этом примере можно проследить изолобальную аналогию $H^+ \leftrightarrow LAu^+$ или $H^+ \leftrightarrow LAu^+$ (с. 546):



Это соответствие было весьма впечатляюще подтверждено синтезом смешанного кластерного катиона $[HC(Au(PPh_3)_4)]^+$ (Schmidbaur, 1995), который в отличие от CH_5^+ не является сильной кислотой.

Взаимодействие $Au \cdots Au$ происходит между закрытыми валентными оболочками $Au^I(4f^{14}5d^{10})$, что заинтересовало многих теоретиков (Mingos, 1990; Rösch, 1994; Pykkö, 1997). Заметим, что возможность существования кластера $[C(AuL)_6]^{2+}$ была предсказана на основании расчетов расширенным методом Хьюкеля более чем за десять лет до его синтеза (Mingos, 1976)!

Уникальные свойства соединений золота и поведение других тяжелых элементов было первым примером влияния **релятивистских эффектов** в химии (Pykkö, 1988).

Суть этого явления заключается в следующем: масса быстро движущихся электронов на $1s$ -орбитали тяжелых элементов увеличивается в соответствии с теорией относительности Эйнштейна:

$$m = m_0 / (1 - (v/c)^2)^{1/2}$$

где m — масса при скорости v ,

m_0 — масса покоя,

v — скорость электрона,

c — скорость света.

В частности, для $1s$ -электрона золота $m = 1,23m_0$. Увеличение массы влияет на функцию распределения электрона, так как радиус его боровской орбиты пропорционален $1/m$. Таким образом, релятивистская $1s$ -орбиталь золота сжата приблизительно на 20% по сравнению с обычной, что приводит к уменьшению ее энергии. Из-за сохранения принципа ортогональности орбитальное сжатие и соответствующее уменьшение энергии затрагивает все ns -орбитали. Следствием этого «прямого» сжатия s -орбиталей является «косвенное» расширение всех атомных орбиталей другого типа, поскольку p -, d - и f -электроны, экранированные релятивистскими s -электронами, испытывают меньшее притяжение к ядру. В результате всех этих эффектов энергии $(n-1)d$ - и ns -электронов становятся близки, что делает выгодным образование конфигурации $(n-1)d^9ns^1$ вместо $(n-1)d^{10}ns^0$. Таким образом, закрытая оболочка d^{10} становится открытой и может участвовать в ковалентных взаимодействиях, например в аурофильных $Au \cdots Au$.

Вместе с тем, необходимо отметить, что для кластерных катионов $[C(AuL)_3]^+$ и $[C(AuL)_6]^{2+}$ энергия образования определяется не только взаимодействиями золото—золото. Помимо, *тангенциальных* связей $Au \cdots Au$, существенную роль играют *радиальные* взаимодействия $Au-C$. Кроме того, общая энергия системы понижается за счет координации лигандов L с вершинами Au^I . Квантовохимические расчеты таких систем чрезвычайно сложны из-за необходимости учитывать не только релятивистские эффекты, но и корреляцию электронов. Таким образом, аурофильное притяжение является суммой нескольких факторов, вклад каждого из которых пока еще является предметом дискуссий (Kaltsoyannis, 1997).

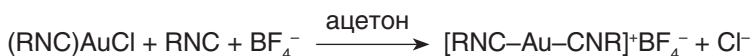
Комплексы Au^I с изоцианидами и карбенами

Изоцианиды RNC, как CO и PR₃, являются σ-донорными/π-акцепторными лигандами (с. 348). Благодаря особенно сильным σ-донорным свойствам изоцианиды способны координировать и те металлы, для которых обратное π-донирование M→L не играет особой роли.

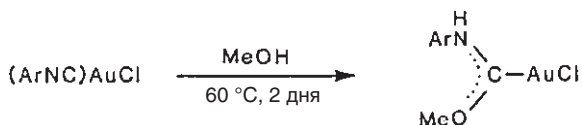
Нейтральные изоцианидные комплексы золота наиболее удобно синтезировать замещением диметилсульфида (*Bonati*, 1973):



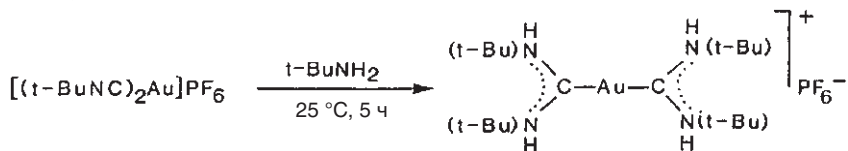
Бис(изоцианидные) комплексы образуются при использовании слабокоординирующихся анионов:



Превращение изоцианидного лиганда в карбеновый происходит при нуклеофильном присоединении спирта или амина (с. 303):



Этот метод позволяет также получить бис(карбеновые) комплексы (*McCleverty*, 1973):

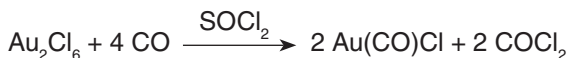


Карбеновые комплексы золота(I) (RNH)₂CAuCl и (RNH)(R'O)CAuCl с длинными алкильными заместителями R, которые оканчиваются полярными группами, обладают жидкокристаллическими свойствами. Как металломезогены они могут иметь промышленное применение (*Takahashi*, 1997).

«Неклассические» карбонилы Cu^I, Ag^I и Au^I

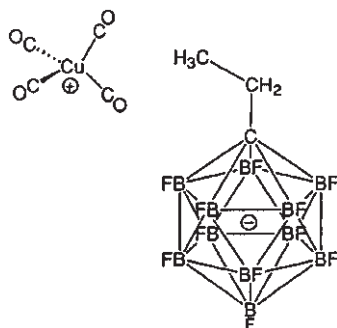
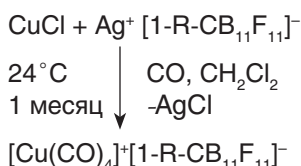
Что конкретно в данном случае означает термин «неклассический»? Для большинства карбониллов металлов хорошей моделью связи M—CO является комбинация прямого σ-донорного и π-акцепторного взаимодействия (с. 333). Вместе с тем, для пограничных случаев — так называемых «неклассических карбониллов металлов» (*Strauss*, 1994; *Aubke*, 1994) — больше подходит описание, включающее только одну компоненту σ-донирования. По иронии судьбы, первая обнаруженная реакция образования карбонила металла — поглощение CO растворами солей Cu^I (*Leblanc*, 1850; *Berthelot*, 1856) — относится как раз к области

«неклассических», хотя необходимо отметить, что выделение этого карбонила $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ и изучение его кристаллической структуры было проведено лишь недавно (*Jagner*, 1990). Аналогичное соединение золота $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ также было известно достаточно давно (*Manchot*, 1925); позднее его синтез был улучшен (*Calderazzo*, 1973):

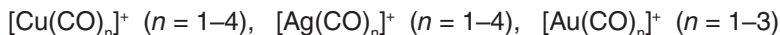


В ретроспективе хорошо изученная химия цианидных комплексов имеет много модельных реакций, подходящих для изоэлектронных соединений с карбонильными лигандами (*Sharpe*, 1987).

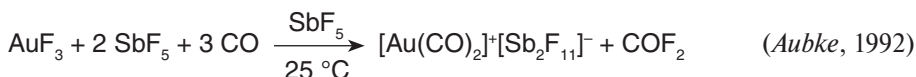
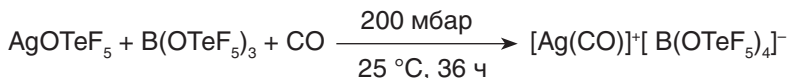
Химия карбониллов Cu , Ag и Au была заметно развита только после того, как исследователи обратили внимание на используемые противоионы. Катионные «неклассические» карбонильные комплексы были получены в сочетании со **слабокоординирующимися низконуклеофильными анионами** (*Reed*, 1998), такими как: $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$, $[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]^-$. Последний анион позволил синтезировать «долгожданный» катион $[\text{Cu}(\text{CO})_4]^+$ — изоэлектронный аналог $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (*Strauss*, 1999).



К настоящему моменту были синтезированы и охарактеризованы в виде солей с низконуклеофильными анионами следующие производные металлов подгруппы меди:



Условия синтеза выглядят несколько необычно для химика-металлоорганика:



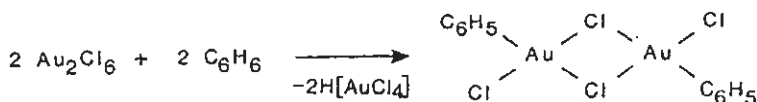
В этих реакциях кислота Льюиса связывает противоион металла с образованием низконуклеофильного аниона. Энергия образования катионов карбониллов Cu , Ag и Au известна только для газовой фазы (*Armentrout*, 1995). Нейтральные комплексы $\text{M}(\text{CO})_n$ ($n = 1-4$) были идентифицированы спектро-

скопическими методами в инертной матрице (Ozin, 1975). Помимо карбонил-ов металлов подгруппы меди к «неклассическим» также относятся $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$ (с. 333), $[\text{Hg}(\text{CO})_2]^{2+}$ (с. 75).

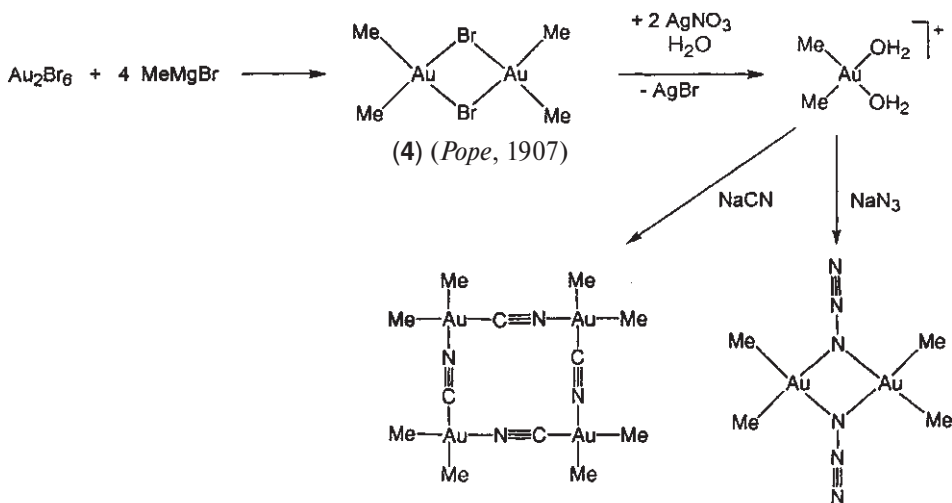
Характерной особенностью всех этих катионов является необычно высокая частота колебаний ν_{CO} в ИК-спектре: в то время как классические карбонилы поглощают в области $\nu_{\text{CO}} < 2143 \text{ см}^{-1}$ (меньше некоординированного CO), «неклассические», как правило, имеют $\nu_{\text{CO}} > 2143 \text{ см}^{-1}$ (см. разд. 14.4.3).

Органические соединения Au^{III}

Традиционным методом получения органических производных Au^{III} является реакция **аурирования** (Kharash, 1931):

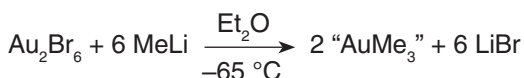


Атом Au^{III} в этих соединениях имеет плоскочватратное окружение. Другие производные можно получить метатезисом:

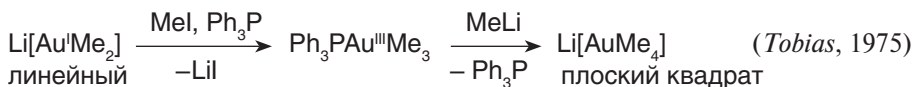


Ион $[\text{Me}_2\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ обладает исключительной стабильностью. В отличие от димерных галогенидов и азидов золота (диалкил)цианиды тетрамерны, так как CN^- образует только линейные мостики. В спектре ЯМР ^1H тетрамера наблюдаются четыре сигнала CH_3 -групп вместо ожидаемых двух. По-видимому, в дополнение к структуре, показанной на схеме, в смеси присутствуют формы с несимметричной ориентацией лигандов CN^- .

Au^{III} не имеет выраженной тенденции к образованию $\text{Au}-\text{C}-\text{Au}$ мостиковых $2e3s$ -связей, и димеризация AuMe_3 в Au_2Me_6 не наблюдается (в отличие от Al_2Me_6). Вместо этого атом золота стремится увеличить свое координационное число до четырех с помощью присоединения других лигандов. Так, в растворе AuMe_3 разлагается при температуре выше -40°C (Gilman, 1948):



Однако аддукт с трифенилфосфином $\text{Ph}_3\text{PAuMe}_3$, синтезированный окислительным присоединением MeI к диметилаурату LiAuMe_2 , устойчив до 115°C (плавление с разложением; *Kochi*, 1973):



Отщепление фосфинового лиганда при добавлении MeLi указывает на то, что атом золота в тетраметилаурат(III)-ионе при наличии 16 валентных электронов координационно насыщен. Это типичное для поздних переходных металлов $\text{M}(\text{d}^8)$ поведение еще не раз встретится нам в последующих разделах (с. 253).

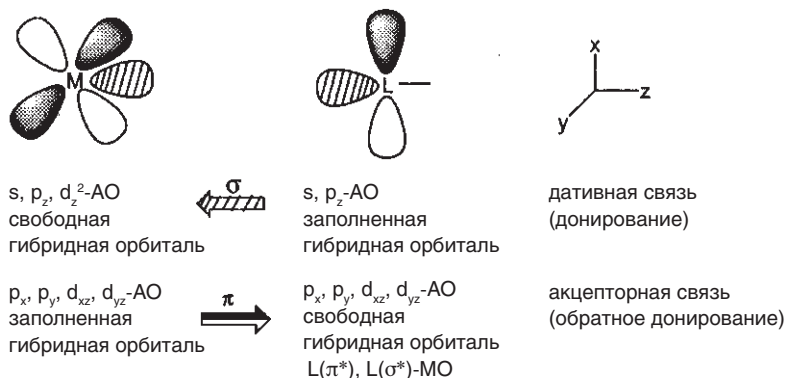
Аурат-анионы $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Me}_2]^-$ и $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Me}_4]^-$ были использованы Кочи (*Kochi*, 1999) при попытке получения органических соединений золота в состояниях окисления Au^{II} и Au^{IV} . Реакция $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Me}_2]^-$ с ферриций-катионом Cp_2Fe^+ приводит к золотому зеркалу и выделению этана. В присутствии Ph_3P образуются аддукты Ph_3PAuMe и $\text{Ph}_3\text{PAuMe}_3$, предположительно в результате диспропорционирования « AuMe_2 ». Использование 9,10-фенантренхинона (ФХ) позволяет получить аддукт $\text{Me}_2\text{Au}(\text{ФХ})_2$, стабильный при -78°C . Однако данные ЭПР-спектроскопии показывают, что его строение описывается формулой $\text{Me}_2\text{Au}^+(\text{ФХ}^-)(\text{ФХ})$, т. е. золото находится в состоянии Au^{III} . Таким образом, Au^{II} остается неустойчивой степенью окисления даже в элементоорганической «одежде».

Соединения переходных металлов

12 Введение

Разнообразие элементоорганических соединений достигает своей кульминации именно в химии переходных металлов. Это происходит благодаря нескольким факторам:

- Расширенные возможности для образования связей металл—углерод. В химии непереходных элементов nd -орбитали редко используются для образования химической связи, однако для переходных металлов $(n-1)d$ -орбитали (как ns и np) являются валентными. Благодаря частичному заполнению этих орбиталей металл может выступать одновременно в качестве донора и акцептора электронов, что в сочетании с донорно-акцепторными лигандами (такими как CO, изонитрилы, карбены, олефины и арены) позволяет варьировать кратность связи металл—лиганд в широких пределах. Такой синергизм σ -донорной и π -акцепторной связи характерен для большинства органических соединений переходных металлов.



- Большое число, близкая энергия и эффективное перекрывание валентных орбиталей переходных металлов благоприятствует образованию как локализованных **кратных связей металл—металл**, так и **кластеров металлов** с делокализованными многоцентровыми связями. Благодаря исследованиям последнего десятилетия подобные соединения были синтезированы и для непереходных элементов.
- Легкость **изменения координационного числа металла** и лабильность σ -связи металл—углерод — важное свойство для металлоорганического катализа (гл. 18).
- Огромные возможности для **изменения координационной сферы переходного металла** открывают путь к селективному или специфическому контролю реакций. В этом разделе мы будем различать:

Хемоселективность — реакция протекает преимущественно по одной из нескольких функциональных групп.

Региоселективность — реакция протекает с преимущественным образованием одного из нескольких возможных региоизомеров (позиционных изомеров).

Стереоселективность:

диастереоселективность — контроль относительной стереохимии продуктов;

энантиоселективность — контроль абсолютной стереохимии продуктов.

Термин «селективная реакция», как правило, подразумевает преимущественное образование целевого продукта, «специфическая реакция» — его исключительное образование.

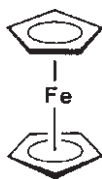
12.1. Правило 18-ти валентных электронов (18 ВЭ)

Правило 18-ти валентных электронов (18 ВЭ) и концепция σ -донорной/ π -акцепторной связи представляют собой основу для описания пространственного и электронного строения органических соединений переходных металлов.

Правило 18 ВЭ (*Sidgwick*, 1927) основано на формальном представлении о локализованных валентных связях металл–лиганд. Оно утверждает, что термодинамически стабильные комплексы образуются в том случае, если сумма d-электронов атома металла и электронов, предоставляемых лигандами, равна 18, поскольку таким образом металл дополняет свою электронную конфигурацию до закрытой оболочки инертного газа (иногда правило 18 ВЭ называют также «правилом инертного газа», «правилом эффективного атомного номера (ЭАН)» или «правилом Сиджвика»). При использовании правила 18 ВЭ необходимо учитывать следующие условия:

1) Формальное разделение электронов внутри молекулы необходимо провести таким образом, чтобы суммарный заряд комплекса остался неизменным:

Ди(циклопентадиенил)железо Cp_2Fe



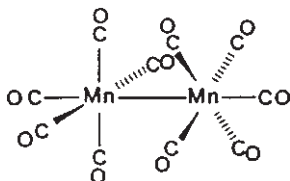
или

$2 (\text{C}_5\text{H}_5^-)$	12e
Fe^{2+}	6e
сумма	18e

$2 (\text{C}_5\text{H}_5\cdot)$	10e
Fe^0	8e
сумма	18e

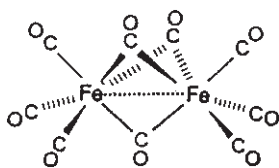
2) Связь М–М добавляет **один** электрон в оболочку каждого атома металла:

Дека(карбонил)димарганец $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



5 (CO)	10e
Mn^0	7e
Mn–Mn	1e
сумма	18e

3) Электронная пара мостикового лиганда предоставляет **один** электрон каждому связанному атому металла:

Нона(карбонил)дижелезо $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 

3 (CO)	6e
3 (μ -CO)	3e
Fe^0	8e
Fe—Fe	1e
сумма	18e

В этом случае правило 18-ти электронов требует наличия в структуре связи Fe—Fe. Однако, как было отмечено Хоффманом (*Hoffmann*, 1979), не следует делать вывод о наличии реальной связи металл—металл только на основании подсчета валентных электронов (с. 329).

В следующей таблице приведены числа электронов для лигандов, наиболее часто встречающихся в химии переходных металлов:

Нейтральный	Заряд лиганда		Лиганд
	Положительный	Отрицательный	
1	0	2	алкил, арил, гидрид, галогенид
2	—	—	олефин, CO, фосфин и т. д.
3	2	4	π -аллил, циклопропенил, NO
4	—	—	диолефин
4	—	6	циклобутadiен (C_4H_4 или $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$)
5	—	6	циклопентадиенил, диенил
6	—	—	арен, триолефин
7	6	—	тропилий (C_7H_7^+)
8	—	10	циклооктатетраен (C_8H_8)

Правило 18 ВЭ позволяет предсказать стабильность, состав и строение комплексов переходного металла с определенным набором лигандов. Вместе с тем, оно не подходит для органических соединений f-элементов — лантаноидов и актиноидов (см. гл. 17).

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют разделить все соединения переходных металлов на три класса:

Класс	Количество электронов	Соответствие правилу 18 ВЭ
I	...16, 17, 18, 19...	не соответствует
II	...16, 17, 18	не превышает
III	18	соответствует

Каким образом природа центрального атома и его лигандов определяет принадлежность комплекса к классу I, II или III?

Общие принципы

Антисвязывающие орбитали	не должны	} быть заполнены
Несвязывающие орбитали	могут	
Связывающие орбитали	должны	

Комментарии

Класс I: Расщепление d-орбиталей $\Delta_{\text{октаэдр}}$ в октаэдрическом поле лигандов сравнительно мало для комплексов 3d-металлов, а также комплексов с σ -лигандами

нижней части спектрохимического ряда (см. теорию поля лигандов в курсе неорганической химии).

t_{2g} -орбитали — несвязывающие и могут принимать 0–6 электронов.

e_g^* -орбитали — слабо антисвязывающие и могут принимать 0–4 электрона.

Таким образом, металл может иметь от 12 до 22 валентных электронов и правило 18 ВЭ не соблюдается. Поскольку расщепление $\Delta_{\text{тетраэдр}}$ по определению меньше $\Delta_{\text{октаэдр}}$, тетраэдрические комплексы также относятся к этому классу.

Класс II: Расщепление $\Delta_{\text{октаэдр}}$ значительно для комплексов 4d- и 5d-металлов (особенно в высоких степенях окисления), а также для комплексов с σ -лигандами середины спектрохимического ряда.

t_{2g} -орбитали — практически несвязывающие и могут принимать 0–6 электронов.

e_g^* -орбитали — становятся заметно антисвязывающими и не могут принимать электроны.

Соответственно валентная оболочка металла содержит 18 или меньшее число электронов. Аналогичное поведение наблюдается для комплексов 3d-металлов с σ -лигандами очень сильного поля (например, CN^-).

Класс III: Расщепление $\Delta_{\text{октаэдр}}$ максимально для комплексов с лигандами из верхней части спектрохимического ряда (в частности, с хорошими π -акцепторами, такими как CO, PF_3 , олефины, арены).

t_{2g} -орбитали — становятся сильно связывающими за счет взаимодействия с орбиталями лигандов и должны быть заселены шестью электронами.

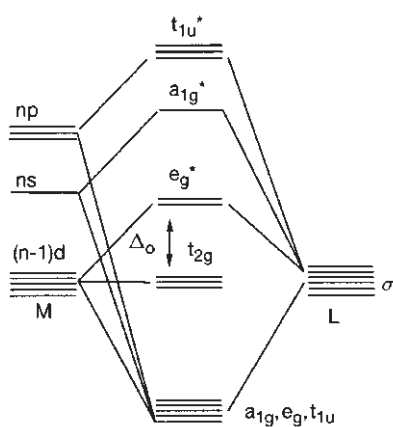
e_g^* -орбитали — сильно антисвязывающие и остаются свободными.

Таким образом, правило 18 ВЭ строго соблюдается для соединений третьего класса, если только стерические причины не мешают заполнению валентной оболочки (например, $\text{V}(\text{CO})_6$ имеет 17 электронов, хотя легко восстанавливается до $\text{V}(\text{CO})_6^-$ с 18 ВЭ).

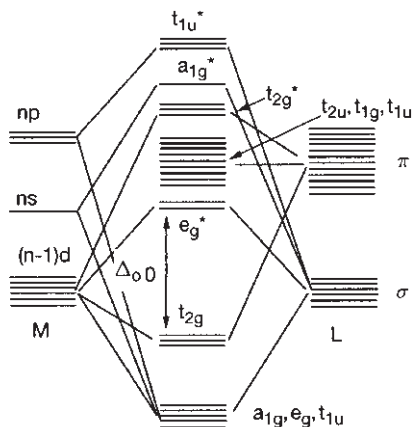
Практически все органические соединения переходных металлов относятся к классу III.

Типичные комплексы переходных металлов и их соответствие классам I–III:

Класс I $n(\text{ВЭ}) > 18$	Класс II $n(\text{ВЭ}) < 18$	Класс III $n(\text{ВЭ}) = 18$
$n(d)$ $n(\text{ВЭ})$	$n(d)$ $n(\text{ВЭ})$	$n(d)$ $n(L)$ $n(\text{ВЭ})$
TiF_6^{2-} 0 12	ZrF_6^{2-} 0 12	$\text{V}(\text{CO})_6^-$ 6 12 18
VCl_6^{2-} 1 13	WCl_6 0 12	$\text{CrMn}(\text{CO})_3$ 7 11 18
$\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 2 14	WCl_6^- 1 13	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 6 12 18
$\text{Cr}(\text{NCS})_6^{3-}$ 3 15	WCl_6^{2-} 2 14	$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ 8 10 18
$\text{Mn}(\text{acac})_3^-$ 4 16	TcF_6^{2-} 3 15	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ 10 8 18
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 5 17	OsCl_6^{2-} 4 16	$\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ 9 9 18
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 6 18	$\text{W}(\text{CN})_8^{3-}$ 1 17	$\text{Ni}(\text{CNR})_4$ 10 8 18
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 7 19	$\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ 2 18	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 8 10 18
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ 8 20	PtF_6 4 16	$[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$ 6 12 18
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 9 21	PtF_6^- 5 17	
	PtF_6^{2-} 6 18	



Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса с σ -взаимодействием



Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей для октаэдрического комплекса с σ - и π -взаимодействием

[По данным работы P. R. Mitchell, R. V. Parish, J. Chem. Ed. 1969, 46, 811.]

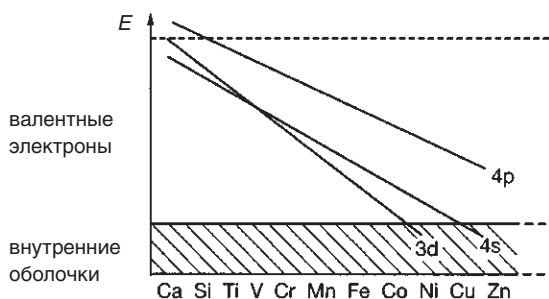
Особенности комплексов $M(d^8)$ и $M(d^{10})$

Для элементов конца переходного ряда («поздние» переходные металлы) 16- или даже 14-электронная конфигурация иногда оказывается более выгодной, чем 18 ВЭ. В частности, многие комплексы $M(d^8)$ имеют плоскоквадратное окружение с координационным числом 4 и 16 ВЭ, например: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$. В этих случаях согласно правилу 18 ВЭ ожидалось бы координационное число 5, что наблюдается для «ранних» переходных металлов с конфигурацией d^8 : $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$.

Для комплексов $M(d^{10})$ чаще всего наблюдается линейная геометрия с 14 валентными электронами: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, R_3PAuCl (КЧ 2).

Качественное объяснение этих отклонений от правила 18 ВЭ основано на следующих принципах:

- 1) электронейтральность;
- 2) π -акцепторный характер лигандов;
- 3) увеличение разности энергии между $(n-1)d$ -, ns - и np -орбиталями с увеличением атомного номера.

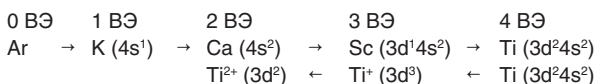


Качественная картина изменения **энергии орбиталей** в ряду 3d-металлов: в конце ряда d-электроны проявляют свойства электронов внутренних оболочек, хотя, разумеется, граница между валентными и внутренними электронами определена не четко.

Комментарий к изменению энергии $(n-1)d$ -, ns - и np -орбиталей

Возрастание атомного номера (и, следовательно, заряда ядра) сопровождается стабилизацией (снижением энергии) орбиталей. Для $(n-1)d$ -орбиталей это снижение более заметно, поскольку d -электроны слабее отталкиваются друг от друга и меньше экранируют заряд ядра. Другими словами, более диффузная природа d -орбиталей и, следовательно, меньшая вероятность нахождения электронов вблизи ядра приводят к тому, что при заданном атомном номере d -электроны хуже экранируют заряд ядра по сравнению с s - и p -электронами. Поэтому последовательное добавление d -электронов в ряду переходных металлов приводит к возрастанию эффективного заряда ядра и стабилизации d -орбиталей (за счет понижения их энергии). Разность между энергиями $(n-1)d$ -, ns - и np -орбиталями также увеличивается, если атом металла несет частичный или полный положительный заряд. Порядок энергии атомных орбиталей в таком случае определяется в основном главным квантовым числом n .

Может показаться парадоксальным, что порядок заполнения орбиталей электронами не соответствует порядку их удаления при ионизации:



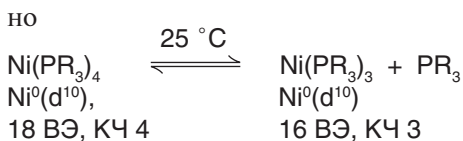
Последний электрон, добавленный при переходе от Sc к Ti, не удаляется первым при ионизации! В общем случае нейтральный атом предпочитает конфигурацию ns^2 , в то время как положительно заряженный — $(n-1)d^2$. Одной из возможных причин является увеличение энергии спаривания электронов при возрастании положительного заряда атома и соответствующем сжатии электронных оболочек. Для катиона, таким образом, более выгодной является высокоспиновая $(n-1)d^2$ по сравнению с низкоспиновой ns^2 -конфигурацией. Более подробно об этом можно прочитать в статьях Пилара (*Pilar*, 1978) « $4s$ всегда выше $3d$!» и Мелроуза (*Melrose*, 1996) «Почему $4s$ -орбитали заполняются раньше, чем $3d$ ».

Аргументированные примеры для указанных выше принципов (1–3):

- $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CNR})_5$
 $\text{Fe}^0(d^8)$, 18 ВЭ

Энергии d -, s - и p -орбиталей пока еще достаточно близки. Эффективное обратное π -донирование $\text{Fe} \rightarrow \text{CO}$ приводит к невысокому заряду атома железа и выполнению принципа электронейтральности.

- $\text{Ni}(\text{CO})_4$
 $\text{Ni}^0(d^{10})$, 18 ВЭ, КЧ 4



Низкая π -акцепторная способность PR_3 по сравнению с CO , а также более низкая энергия d -орбиталей $\text{Ni}^0(d^{10})$ ограничивает возможность обратного донирования, что приводит к равновесию между комплексами с КЧ 4 и КЧ 3.

Помимо электронных эффектов при сравнении CO и PR_3 также необходимо учитывать **стерическое влияние**: более объемистые фосфиновые лиганды (*Tolman*, 1977) стабилизируют низкое координационное состояние металла.

- $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ \rightleftharpoons $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{CN}^-$
 $\text{Ni}^{II}(d^8)$ $\text{Ni}^{II}(d^8)$
18 ВЭ, КЧ 5 16 ВЭ, КЧ 4

Равновесие смещено в сторону 16-электронного комплекса, несмотря на то, что CN^- является хорошим акцептором и стерические затруднения отсутствуют. Возрастание заряда ядра $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ приводит к сильному снижению энергии 3d-орбиталей по сравнению с 4s и 4p. Возможность сохранения электронейтральности за счет обратного π -донирования $\text{Ni} \rightarrow \text{CO}$ ограничена. В случае лигандов менее сильного поля, например Cl^- , реализуется исключительно комплекс $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

Еще большее различие по энергии между $(n-1)d$ -, ns - и np -орбиталями наблюдается при сочетании $M(d^{10})$ -конфигурации и положительного заряда металла, например Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} . В этом случае наиболее выгодными являются 14-электронные комплексы с КЧ 2. Характер связи в этих соединениях хорошо описывается в терминах d_{2s} -гибридизации (Orgel, 1960), а более высокие по энергии р-орбитали металла остаются свободными.

.....

Дополнение 7. Можно ли использовать модель отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи–Найхолма) для комплексов переходных металлов?

Структуры простых соединений непереходных элементов часто можно предсказать с помощью подсчета связывающих и неподеленных электронных пар по модели Гиллеспи–Найхолма. Важную роль в этой схеме играет стереохимическая активность неподеленной пары. Как будет показано далее, перенос данного принципа на химию переходных элементов в общем случае невозможен:

- Широкая распространенность координационного числа 6 в комплексах переходных металлов независимо от количества валентных электронов (класс I, с. 251) показывает, что электростатическое отталкивание лиганд–лиганд и отношение радиусов катион/анион имеют большее влияние наряду с ковалентными взаимодействиями.
- Для 18 ВЭ комплексов с σ -лигандами наблюдаемые структуры в целом соответствуют предсказанным по модели Гиллеспи. В случае комплексов $M(d^4)$ с КЧ 7 наблюдаются две элементарные структуры: пентагональная бипирамида (например, $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$) и накрытая тригональная призма (например, $[\text{Mo}(\text{CN}^i\text{Bu})_7]^{2+}$). Аналогичная ситуация обнаружена для комплексов $M(d^8)$ с КЧ 5: $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ (тетрагональная пирамида) и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (тригональная бипирамида).
- Для соединений, содержащих меньше 18 ВЭ, предсказанная по модели Гиллеспи структура верна только в случае $M(d^{10})$ -комплексов (например, $\text{Ni}(\text{CO})_5$ – плоский треугольник).
- Для соединений, содержащих меньше 18 ВЭ и неполную d-оболочку металла (d^n , $n < 10$), концепция отталкивания электронных пар полностью непригодна. Приблизительное предсказание геометрии в этом случае можно сделать так: начиная с соответствующего комплекса с 18 ВЭ удаляйте лиганды и их электронные пары. Структура фрагмента должна остаться неизменной. Пример: $\text{Cr}(\text{CO})_6 \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_3$ (см. рисунок на следующей странице).

С феноменологической точки зрения, можно сказать, что свободные координационные места в стереохимии переходных металлов играют ту же роль, что и неподеленные электронные пары для непереходных элементов (это верно при отсутствии стерического фактора).

Структуры комплексов переходных металлов с π -акцепторными лигандами нельзя предсказать с помощью модели Гиллеспи. Это объясняется участием свободных электронных пар в обратном π -донировании $M \rightarrow L$ – такой эффект нельзя описать простой моделью отталкивания электронов.

Соединения непереходных элементов

число лигандов

Число электронных пар						
	5	4	3	2		
7						
6						
5						
4						
3						

 неопделенная
электронная
пара

Соединения переходных элементов

d^n	пентагональ- ная бипирами- да или накры- тая призма	искажен- ный октаэдр, например $Ti(CO)_6^*$			
d^4					
d^6					
d^8					
d^{10}					



18 ВЭ

* можно детектировать только в инертной матрице

[По данным работы D. M. P. Mingos, COMC 1982, 3, 14.]

12.2. Комплексы переходных металлов в катализе: некоторые фундаментальные принципы

Комплексы переходных металлов играют важную роль в органическом синтезе, особенно в качестве гомогенных катализаторов. Поэтому разумно сделать небольшое введение в основные аспекты металлоорганического катализа перед изложением химии комплексов, классифицированных по типу лиганда. После обзора лигандов (гл. 13–15) мы вернемся к применению металлоорганических соединений в синтезе и промышленности (гл. 18).

pro memoria:

Катализатор ускоряет термодинамически выгодную реакцию, реализуя новый механизм с более низкой энергией активации. При существовании нескольких альтернативных путей превращения катализатор может увеличить селективность реакции за счет ускорения одного из них.

Принцип действия комплексов переходных металлов в катализе

- Координация реагентов с атомом переходного металла располагает их в **непосредственной близости** друг от друга и таким образом ускоряет реакцию (примеры: циклоолигомеризация алкинов, внедрение).
- Координация с переходным металлом **активирует** один из реагентов для последующей реакции (примеры: гидрирование алкенов, реакции CO_2).
- Координация органического субстрата с переходным металлом может **ускорять нуклеофильную атаку** (примеры: катализируемое PdCl_2 окисление этилена в ацетальдегид, реакции аллильных комплексов).
- Если катализатор является хиральным, он может менять стереохимию субстрата (**асимметрическая индукция**), что позволяет проводить энантиоселективный синтез.

Поскольку действие катализатора, как правило, начинается с координации реагента, активные комплексы металлов должны обладать **координационной вакансией** или возможностью ее образования при диссоциации лиганда.

Гетерогенный катализ

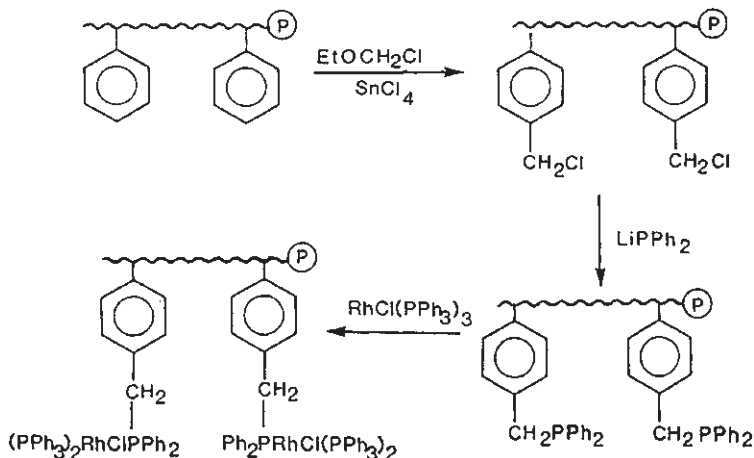
В этом случае координационные вакансии расположены на границе фаз (твердое/жидкость, твердое/газ), т. е. только атомы, находящиеся на поверхности, участвуют в каталитическом цикле. Принципиальным преимуществом этого подхода является легкость регенерации и повторного использования катализатора. Среди недостатков можно отметить низкую специфичность, сравнительно жесткие условия реакций и сложность изучения ее механизма.

Гомогенный катализ

В этом случае структуру катализатора можно направленно варьировать, что позволяет реализовывать воспроизводимые и **высокоспецифичные** реакции. Кроме того, каталитический процесс, как правило, протекает в более мягких условиях.

Идеальный комплекс-катализатор должен быть стабилен в нескольких координационных состояниях и, за счет тонкой подстройки (вариации лигандов), должен **связывать молекулу субстрата селективно, но не слишком прочно**. Наиболее легко координационно-ненасыщенное состояние принимают поздние переходные металлы ($M d^8, d^{10}$), поэтому наибольшее значение для гомогенного катализа имеют комплексы Co, Ni, Ru, Rh, Pd и Pt.

Механизм действия гомогенного катализатора значительно проще изучить и модифицировать, чем гетерогенного, однако **регенерация** гомогенного катализатора сильно осложнена. Одно из решений этой проблемы — связывание активного гомогенного катализатора с **полимерной подложкой** (Pittman, 1974):



катализатор Уилкинсона (с. 622) на подложке

Другое решение, используемое в промышленности, — **катализ в двухфазной смеси жидкость/жидкость**. Для этого, в частности, применяют лиганд трис(метасульфонат)трифенилфосфин, который делает родиевый катализатор растворимым в воде. Таким образом, комплекс количественно отделяется от органических продуктов (применение: гидроформилирование пропена до масляного альдегида по процессу Ruhrchemie/Rhone-Poulenc, с. 630).

Каталитические реакции и правило 16/18 ВЭ

Гомогенный катализ протекает через серию металлоорганических реакций, которые в сочетании друг с другом образуют непрерывный цикл. Эти циклы не всегда исследованы детально; они представляются иногда в виде вполне правдоподобных, а иногда даже слишком парадоксальных схем. Несмотря на это, они образуют рабочую гипотезу и помогают планировать новые эксперименты. При рассмотрении каталитических циклов необходимо помнить, что реальный катализатор известен далеко не всегда. Более подходящим термином для «катализатора» был бы «**каталитический предшественник**» (**прекатализатор**). Как правило, это хорошо охарактеризованный комплекс, такой как, например, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$, который диссоциирует с образованием Ph_3P и активного катализатора $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$. В промышленных процессах катализатор часто об-

разуется непосредственно в реакторе из простейших исходных, таких как соль металла и лиганд, причем последние иногда используют без очистки.

Описание последовательности металлоорганических превращений можно систематизировать с помощью пяти общих типов прямых и обратных реакций (Tolman, 1972).

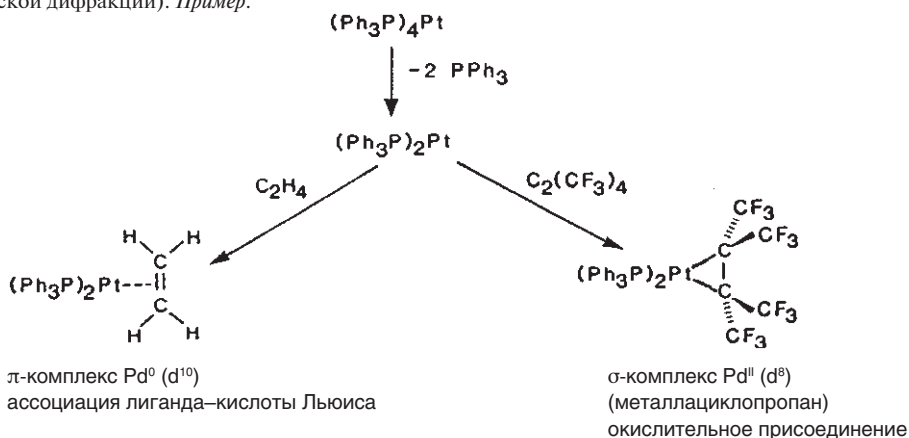
Изменяющиеся в этих реакциях параметры таковы:

- $\Delta \text{ВЭ}$ — изменение числа валентных электронов центрального атома металла;
 $\Delta \text{СО}$ — изменение степени окисления атома металла (гидрид, алкил, аллил и циклопентадиенил будут рассматриваться как анионы);
 $\Delta \text{КЧ}$ — изменение координационного числа атома металла.

Металлоорганические реакции: элементарные стадии

Реакция	$\Delta \text{ВЭ}$	$\Delta \text{СО}$	$\Delta \text{КЧ}$	Пример
→ Диссоциация лиганда – кислоты Льюиса	0	0	-1	$\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 + \text{SO}_2$
← Ассоциация лиганда – кислоты Льюиса	0	0	+1	
→ Диссоциация лиганда – основания Льюиса	-2	0	-1	$\text{NiL}_4 \rightleftharpoons \text{NiL}_3 + \text{L}$
← Ассоциация лиганда – основания Льюиса	+2	0	+1	
→ Восстановительное элиминирование	-2	-2	-2	$\text{H}_2\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Ir}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2$
← Окислительное присоединение	+2	+2	+2	
→ Внедрение (миграция)	-2	0	-1	$\text{MeMn}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{MeCOMn}(\text{CO})_4$
← Вытеснение	+2	0	+1	
→ Окислительное сочетание	-2	+2	0	$(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{Fe}^0(\text{CO})_3 \rightleftharpoons [\text{CF}_2]_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_3$
← Восстановительное расщепление	+2	-2	0	

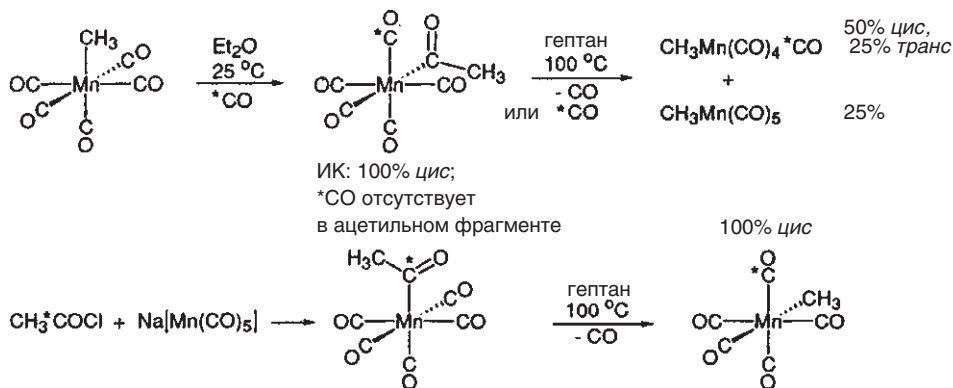
Для олефиновых лигандов термины «ассоциация лиганда–кислоты Льюиса» и «окислительное присоединение» обозначают предельные случаи из континуума промежуточных структур. Какое описание является более адекватным, можно определить в каждом конкретном случае по природе входящего алкена или при анализе строения комплекса (например, полученного методом рентгеновской дифракции). *Пример:*



Термин «внедрение» также нуждается в дополнительном комментарии, так как он только описывает результат реакции, но не дает никакой информации

о процессе. При использовании варианта «миграция с внедрением» (migratory insertion) остается непонятным, мигрирует ли алкильная группа или СО-лиганд. Более того, необходимо доказать, что процесс внедрения происходит внутримолекулярно.

Классические эксперименты с изотопной меткой (Calderazzo, 1977) несколько проясняют ситуацию:



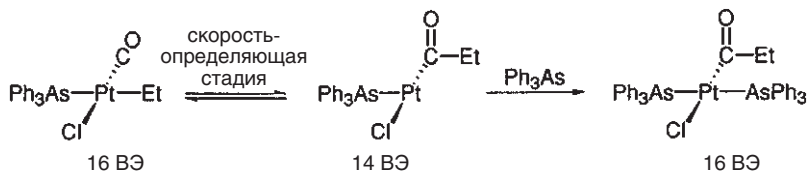
Таким образом, СО-группа ацетильного фрагмента образуется из координационной сферы $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, т. е. происходит **внутримолекулярное внедрение СО**. Наблюдаемое распределение изомеров приводит к выводу, что алкильная группа мигрирует к лиганду СО, координированному в *цис*-положении, а новая молекула *СО занимает освободившееся место.

Как показано в гл. 18, огромное практическое значение имеет внедрение СО для плоскоквадратных комплексов (Anderson, 1984). Такие соединения, как правило, содержат 16 ВЭ, так что внедрение может протекать или спонтанно (в комплексе с КЧ 4, 16 ВЭ) или после предварительной ассоциации лиганда (КЧ 5, 18 ВЭ). Оба варианта наблюдаются экспериментально:

А (Внедрение, присоединение)

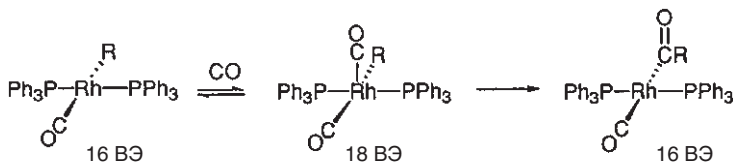
Спонтанное внедрение СО-лиганда в плоскоквадратных комплексах протекает, если группы R и СО расположены в *цис*-конфигурации в комплексе $\text{RML}(\text{CO})\text{X}$, а связь М–R ослаблена сильным *транс*-эффектом. Присутствие лиганда, который может закрыть вакантное координационное место, делает миграцию заместителя R более выгодной.

Пример (Mawby, 1971):



Б (Присоединение, внедрение)

Внедрение СО после увеличения координационного числа металла является типичным механизмом для реакций гидроформилирования (с. 627). Ключевая стадия выглядит так:



Механизмы **А** и **Б** изучены расчетными методами с помощью теории функционала плотности (DFT) на примере модельного соединения $\text{CH}_3\text{Ni}(\text{CO})_2\text{Cl}$ (Bottoni, 2000). Оба механизма имеют сходные энергетические барьеры, так что на практике они могут конкурировать друг с другом. Это объясняет трудности в достижении согласованной интерпретации кинетических данных для реакции карбонилирования комплексами RML_2X ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) (Heck, 1976).

В общем случае **внедрение СО** в связь $\text{M}-\text{C}$ представляет собой обратимую миграцию органической группы R к *цис*-координированному лиганду CO , протекающую с сохранением конфигурации при центре R . Склонность к миграции уменьшается в ряду: алкил > бензил > аллил > винил \geq арил > пропаргил. Алкоксиды и амиды редко претерпевают миграцию, а гидрид, ацильная и трифторметильная группа — никогда. **Внедрение алкена** можно рассматривать аналогичным образом, причем наблюдаемый ряд активности здесь иной: гидрид \gg алкил, винил, арил > ацил \gg алкоксид, амид. Металл и мигрирующая группа присоединяются к алкену в *цис*-конфигурации относительно друг друга. Реакция, обратная внедрению алкена, — уже хорошо знакомое нам β -элиминирование гидрида — доминирующий механизм распада σ -производных переходных металлов (с. 267). В отличие от этой реакции β -элиминирование алкильной группы, как правило, не происходит.

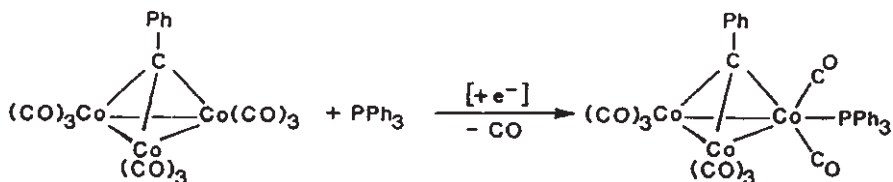
Для формулирования возможного **механизма реакции** в металлоорганическом катализе полезно использовать правила 16/18 ВЭ (Tolman, 1972):

1. Диамагнитный комплекс переходного металла существует в заметной концентрации при нормальной температуре, только если центральный атом имеет 16 или 18 валентных электронов. Под «заметной» понимается концентрация, при которой комплекс можно детектировать спектроскопическими или кинетическими экспериментами.
2. Металлоорганические реакции протекают через элементарные стадии, в которых интермедиаты имеют 16 или 18 валентных электронов.

Эти правила существенно ограничивают количество возможных реакций, в которые может вступать каждый конкретный комплекс:

Элементарная стадия	возможна для комплекса с конфигурацией:
диссоциация лиганда – кислоты Льюиса	16 и 18 ВЭ
ассоциация лиганда – кислоты Льюиса	
диссоциация лиганда – основания Льюиса	18 ВЭ
восстановительное элиминирование	
внедрение	
окислительное сочетание	16 ВЭ
ассоциация лиганда – основания Льюиса	
окислительное присоединение	
вытеснение	
восстановительное расщепление	





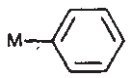

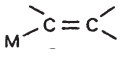

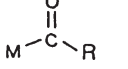




Вместе с тем, необходимо подчеркнуть, что в последнее время эти правила все больше рассматриваются как избыточные ограничения (*Kochi*, 1986). Так, замещение CO в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ протекает по ассоциативному механизму через 17-электронный интермедиат $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ (с. 354). Каталитическое действие **реагентов электронного переноса** (с. 341) в реакциях замещения в 18-ВЭ комплексах также объясняется образованием 17 ВЭ (окислительно генерируемых) или 19 ВЭ (восстановительно генерируемых) интермедиатов. Хорошим примером является катализируемое путем электронного переноса замещение CO на фосфины в метилидинкарбонильном кластере кобальта (*Rieger*, 1981). Для иницирования реакции достаточно 0,01 эквивалента электронов, предоставляемого электрохимическим восстановлением или добавкой бензофенонкетила:



Следы кислорода в реакционной смеси могут генерировать металлоорганические 17-ВЭ катион-радикалы, и, аналогично, реагенты-восстановители генерируют 19-ВЭ анион-радикалы. Поэтому а priori радикальный механизм не может быть исключен даже в тех реакциях, которые на настоящий момент рассматриваются в рамках правила 16/18 ВЭ.

13 σ-Донорные лиганды

Как уже было упомянуто в гл. 2, химию комплексов переходных металлов удобно классифицировать по типу лигандов. В данной таблице приведены наиболее важные органические лиганды, координированные с металлом при помощи σ-связи:

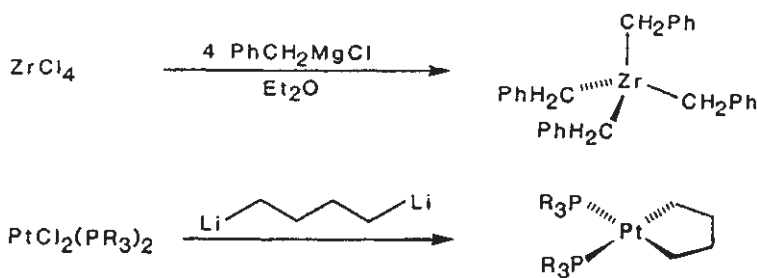
Гибридизация атома углерода	Лиганд			
	терминальный		мостиковый	
sp ³	M-CR ₃	алкил		μ ₂ -алкил
				μ ₂ -алкилиден
				μ ₃ -алкилидин
				μ ₂ -арил
sp ²		арил		
	M=CR ₂	карбен (алкилиден)		μ ₂ -алкилидин
		винил		μ ₂ -винилиден
		ацил		
sp	M≡CR	карбин (алкилидин)		μ ₂ (σ,π)-алкинил
	M-C≡CR	алкинил		μ ₂ -алкинил
	M=C=CR ₂	винилиден		

В зависимости от характера лиганда одинарная σ-связь M-C может дополняться π-взаимодействиями различной силы M...C (кратная связь). В этой и последующих главах соединения рассматриваются в порядке увеличения π-акцепторной способности лигандов: начиная с алкильных производных переходных металлов (**σ-комплексы**) и заканчивая соединениями с циклическими сопряженными системами (**π-комплексы**).

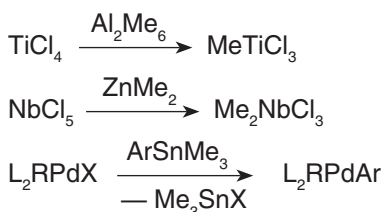
13.1. Синтез алкильных и арильных комплексов переходных металлов

Некоторые методы синтеза органических соединений непереходных элементов (1–12 в гл. 4, с. 28 и далее) подходят и для комплексов переходных металлов. Однако помимо этого в металлоорганической химии используются дополнительные методы 13–15, основанные на реакциях металлов в низких степенях окисления (в комплексах с лигандами CO, PR_3 и др.); для непереходных элементов соединения подобного рода редки.

Галогенид металла + Li-(Mg, Al, Sn, Zn)-органический реагент Метатезис (4)

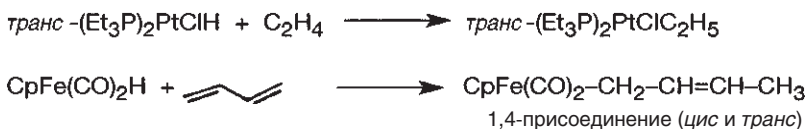


Помимо «карбанионных» органических производных лития и магния можно также использовать соединения других элементов, а именно Al, Zn, Hg и Sn. Их пониженная алкилирующая способность позволяет селективно замещать часть галогенидных лигандов.



Метатезис такого типа называют также трансметаллированием.

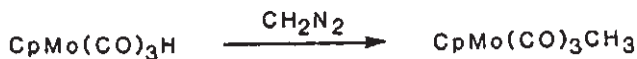
Гидрид металла + алкен Внесение алкена (гидрометаллирование) (8)



Внесение олефинов в связь М–Н является также ключевой стадией в некоторых гомогенных каталитических процессах (см. гл. 18).

Гидрид металла + карбен

Внедрение карбена (10)



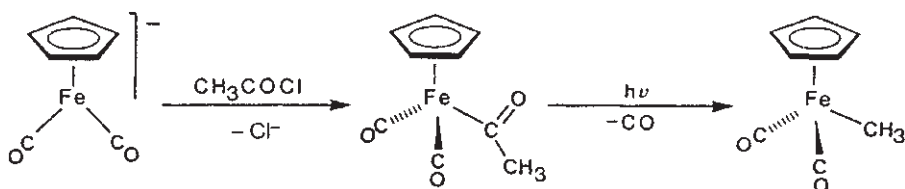
Карбонилат-анион + алкилгалогенид Алкилирование металл-анионов (13)



Типичная побочная реакция — элиминирование HX из RX под действием сильноосновного карбонилат-аниона (точнее, карбонилметаллат-аниона).

Карбонилат-анион + ацилгалогенид

Ацилирование металл-анионов

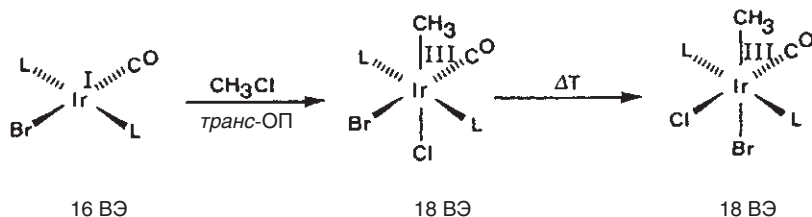
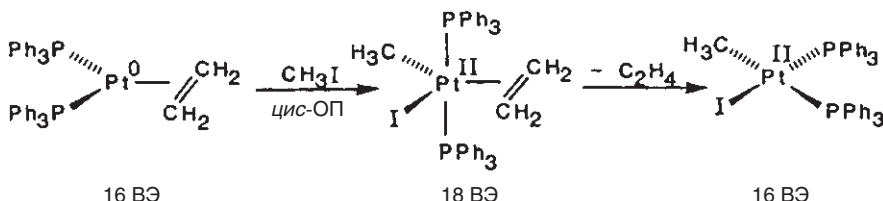


Ацильные комплексы металлов имеют тенденцию к выбросу CO при нагревании или фотохимическом воздействии (ср. с. 260). В некоторых случаях эта реакция обратима.

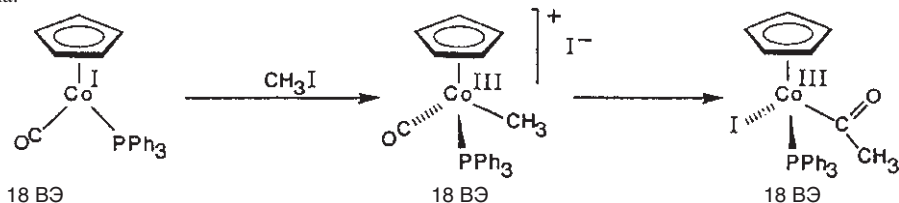
16-ВЭ комплекс + алкилгалогенид

Окислительное присоединение (14)

Многие 16-ВЭ комплексы, в которых металл имеет конфигурацию d^8 или d^{10} , реагируют с алкилгалогенидами. При этом формальная степень окисления металла и его координационное число увеличиваются на 2. Такой процесс называется окислительным присоединением (ОП). Он может приводить к комплексу с *цис*- или *транс*-конфигурацией.



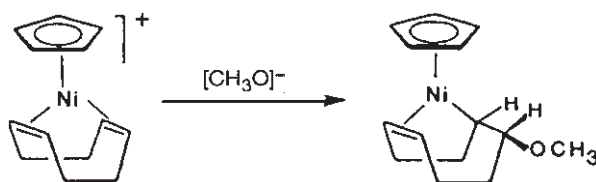
Реакции этого типа также наблюдаются для 18-ВЭ комплексов с нуклеофильным атомом металла:



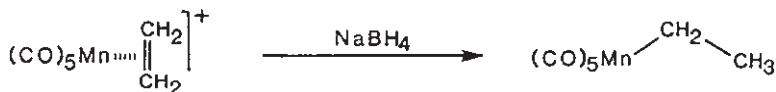
Соединения с высокой электронной плотностью на центральном атоме и тенденцией к увеличению координационного числа часто называют металлоорганическими основаниями (Shriver, 1970; Werner, 1983).

Олефиновый комплекс + нуклеофил

Присоединение (15)



Нуклеофильное присоединение к η^2 -лиганду происходит с π/σ -перегруппировкой. Например:

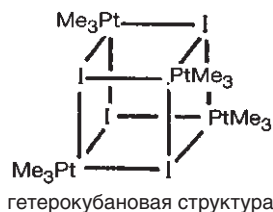
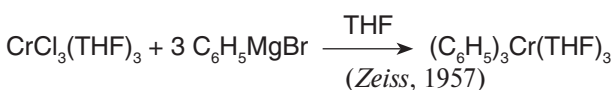
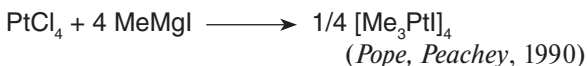


13.2. Некоторые свойства σ -комплексов переходных металлов

13.2.1. Термодинамическая стабильность и кинетическая лабильность

Первоначальные попытки синтезировать бинарные алкил- и арилпроизводные переходных металлов, такие как ди(этил)железо или ди(метил)никель, показали, что эти комплексы невозможно выделить в стандартных лабораторных условиях, хотя они могут существовать в виде сольватов при низких температурах.

Известные соединения с σ -связью М—С всегда содержат дополнительные лиганды — Cr, CO, PR_3 или галогениды:



Другие примеры: $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$. Все это позволяло предположить, что σ -связь $\text{M}-\text{C}$ в общем случае слабее для переходных металлов по сравнению с непереходными. Однако в настоящее время эта гипотеза не кажется убедительной.

Сравнение силовых констант валентных колебаний показывает, что различие в энергии связей $\text{M}-\text{C}$ между переходными и непереходными элементами не существенно:

$\text{M}-\text{CH}_3$	Si	Ge	Sn	Pb	Ti
Силовая константа связи $\text{M}-\text{C}$, Н/см	2.93	2.72	2.25	1.90	2.28

Термохимические данные для комплексов переходных металлов согласуются с этим предположением. В настоящее время принято считать, что для переходных металлов **энергия связи M^σC** лежит в пределах 120–350 кДж/моль. Следует отметить, что эта оценка относится к средней энергии диссоциации $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$, а не к энергии индивидуальных связей $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$ (ср. с. 21). Типичные значения находятся ближе к нижней границе:

Соединение	$\bar{D}(\text{M}^\sigma\text{C})$, кДж/моль	Соединение	$\bar{D}(\text{M}^\sigma\text{C})$, кДж/моль
Cr_2TiPh_2	330	WMe_6	160
$\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$	260	$\text{MeMn}(\text{CO})_5$	150
$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$	310	$\text{MeRe}(\text{CO})_5$	220
TaMe_5	260	CrPtMe_3	160

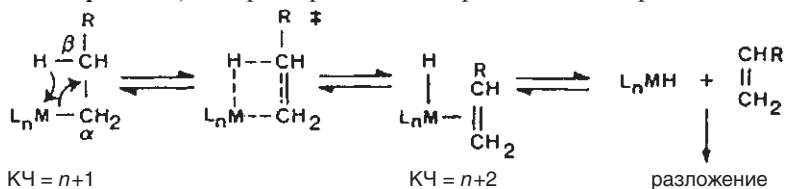
Несмотря на фундаментальную важность значений энергии связей M^σC переходных металлов (ПМ), их количественная оценка все еще является предметом споров, которые возникают из несогласованности результатов различных экспериментальных методов (термохимия, фотохимия, константы равновесия, кинетические измерения; см. с. 23 и далее). Даже при наличии надежных значений $\bar{D}(\text{M}-\text{C})$ в определенных соединениях остается неясным, возможно ли использовать их для других комплексов (*Dias*, 1987).

Тем не менее, можно уверенно заключить, что связи ПМ–С:

- менее прочны, чем связи ПМ–X ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{Hal}$);
- их энергия возрастает с увеличением атомного номера (в отличие от связей $\text{M}-\text{C}$ непереходных элементов);
- их сила зависит от стерических факторов (например, в случае TaMe_5 , WMe_6).

В настоящее время принято считать, что трудность получения алкильных производных переходных металлов связана не с низкой **термодинамической стабильностью**, а с высокой **кинетической лабильностью** (*Wilkinson*, 1974). Поэтому эффективная стратегия синтеза таких соединений основана на предотвращении возможных путей распада.

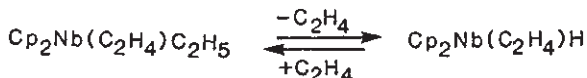
Одним из наиболее общих механизмов разложения является **β -элиминирование**, которое приводит к образованию гидрида металла и алкена:



Одно из экспериментальных доказательств механизма β -элиминирования — образование дейтерида меди в следующей реакции:



β -Элиминирование может быть обратимым:

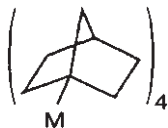


β -Элиминирование замедляется, и стабильность алкильных комплексов, таким образом, увеличивается, если:

- образование олефина неблагоприятно по стерическим или энергетическим причинам;
- органический лиганд не имеет β -водородного атома;
- центральный атом металла координационно насыщен.

а) Термодинамически невыгодно образование кратных связей с тяжелыми непереходными элементами, а также кратных связей в голове моста (правило Бредта)

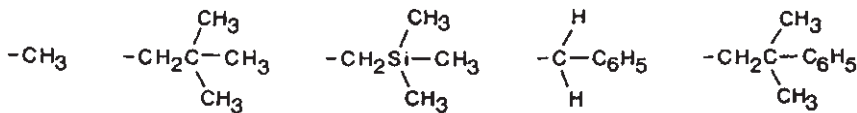
Так, например, инертны σ -комплексы VOR_3 (желтый, т. пл. 75°C) и CrR_4 (красный, т. пл. 40°C) с группами $\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (силанеопентил).



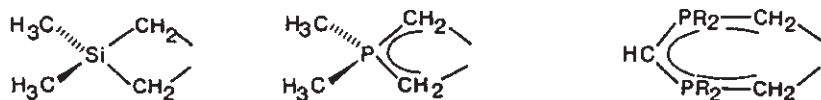
Норборнильная группа в комплексах MR_4 стабилизирует необычные степени окисления металлов — Cr^{IV} , Mn^{IV} , Fe^{IV} , Co^{IV} .

б) Отсутствие β -водородного атома в органическом лиганде

Монодентатные лиганды



Бидентатные лиганды



По своей термической стабильности неопентильный комплекс титана $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ (т. пл. 90°C) значительно превосходит другие алкильные комплексы, например TiMe_4 (разлагается при -40°C). Аналогичная ситуация наблюдается для циркония: ZrPh_4 невозможно выделить в чистом виде, ZrMe_4 разлагается выше -15°C , а тетрабензилцирконий стабилен вплоть до т. пл. (132°C).

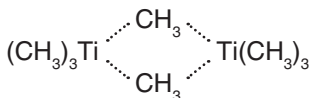
в) Отсутствие координационных вакансий у центрального атома

Этот аспект можно проиллюстрировать различием в свойствах TiMe_4 и PbMe_4 .

TiMe_4 : разлагается при -40°C

PbMe_4 : перегоняется при 110°C (несмотря на меньшую силовую константу связи $\text{Pb}-\text{C}$)

Разложение TiMe_4 предположительно происходит по бимолекулярному механизму:



Димеризация приводит к ослаблению $2e2c$ -связи $\text{Ti}-\text{C}$, превращая ее в $2e3c$ -мостик $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ti}$.

Для PbMe_4 такой механизм разложения был бы невыгоден, так как неперегородный элемент Pb может расширить свою координационную оболочку только за счет высоколежащих d -орбиталей. Аддукт тетраметилтитана с бипиридином $\text{Me}_4\text{Ti}(\text{bipy})$ гораздо более стабилен термически вследствие блокирования координационных вакансий. Бидентатные лиганды, такие как бис(диметилфосфино)этан (dmpe), особенно хорошо подходят для стабилизации благодаря своему хелатному эффекту. Инертность 18-ВЭ σ -комплексов переходных металлов, содержащих цикlopентадиенильный лиганд, объясняется аналогичным образом.

Лабильный, координационно-ненасыщенный комплекс TiMe_4 сильно отличается от сравнительно инертного, стерически защищенного WMe_6 (Wilkinson, 1973):



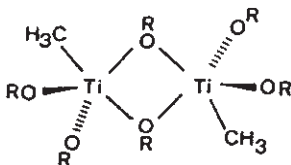
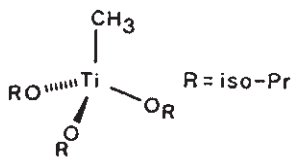
октаэдрический

тригональная призма

(Haaland, 1990; Seppelt, 1998)

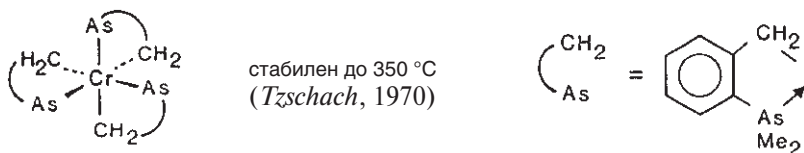
Комплексы $\text{M}(d^0)$, такие как $[\text{ZrMe}_6]^{2-}$, $[\text{NbMe}_6]^-$, $[\text{TaMe}_6]^-$ и MoMe_6 , а также комплекс $\text{M}(d^1)$ ReMe_6 имеют в кристалле структуру тригональной призмы. Это показывает, что модель Гиллеспи нельзя напрямую использовать для объяснения строения соединений переходных металлов, так как минимизация стерического отталкивания привела бы к октаэдрической структуре. Согласно квантовохимическим расчетам (Kaupp, 1998) отклонение от угла 180° между лигандами (переход из октаэдра в призму) увеличивает энергию σ -связей. Детальное объяснение этого эффекта до сих пор отсутствует (Seppelt, 2000).

Координационная насыщенность и кинетическая стабильность также наблюдается для комплексов MeTiX_3 ($\text{X} = \text{OR}, \text{NR}_2, \text{Hal}$). Криоскопические измерения показывают, что в то время как в растворе $\text{MeTi}(\text{OCHMe}_2)_3$ имеет место лишь незначительная ассоциация, комплекс $\text{MeTi}(\text{OEt})_3$ полностью находится в форме димера с алкоксидными мостиками:



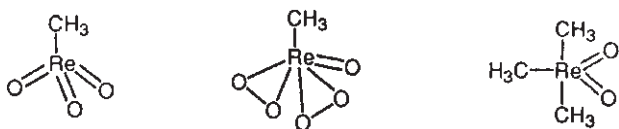
Помимо этого результаты He^{II} -фотоэлектронной спектроскопии указывают на значительное взаимодействие свободных орбиталей титана с заполненными орбиталями атомов кислорода. Такой π -донорный эффект характерен и для других комплексов RTiX_3 , причем сила взаимодействия увеличивается в ряду $\text{X} = \text{Cl} < \text{OR} < \text{NR}_2$.

В случае выполнения всех условий а–в (с. 268) достигается удивительная термическая стабильность σ -комплексов:

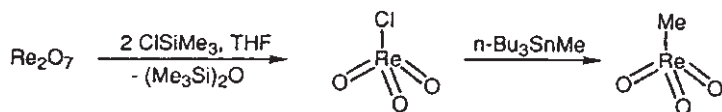


σ -Связи ПМ–С встречаются даже в комплексах классического (вернеровского) типа в случае их кинетической стабильности. Это особенно распространено для металлов Cr^{III}(d³), Co^{III}(d⁶) и Rh^{III}(d⁶) (Espenson, 1992). В качестве примеров можно упомянуть катионы [EtRh(NH₃)₅]²⁺ и [Cl₂CHCr(H₂O)₅]²⁺.

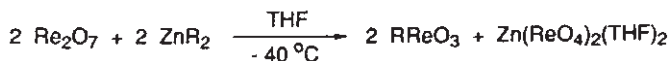
Среди σ -комплексов, содержащих другие непереходные элементы, особенно важными являются металлоорганические оксиды рения:



Метил(триоксо)рений (МТО) был впервые синтезирован в 1979 г. (Beattie, 1979), однако широкое использование этого соединения в качестве стехиометрического и каталитического реагента потребовало более эффективного синтеза, который был разработан Херрманном в 1988 г. (Herrmann, 1988):



в общем случае:



Органические оксиды рения показывают возможность совместить в одной молекуле металлоксидную и металлоорганическую группы.

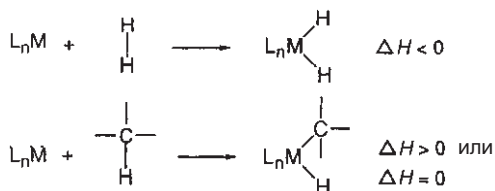
Жесткая кислота Льюиса — МТО сочетает исключительную стабильность (растворим в воде!) с высокой каталитической активностью в процессах окисления олефинов, реакции Байера–Виллигера (окисление), метатезисе олефинов и олефинировании альдегидов (Herrmann, 1997, 1999).

13.2.2. Взаимодействие σ -связей C–H с переходными металлами

Реакции окислительного присоединения полярных молекул R–X к металлам в низкой степени окисления представляют собой значительную часть металлоорганической химии. Даже неполярный молекулярный водород способен присоединяться к металлу с образованием двух гидридных лигандов и увеличении степени окисления центрального атома на +2 (с. 277). Все это подводит нас

к вопросу о том, могут ли связи С—Н и С—С претерпевать аналогичное окислительное присоединение. В настоящее время решение этого вопроса (так называемая **С—Н-** и **С—С-активация**) является одной из наиболее развивающихся областей металлоорганической химии. Цель таких исследований — активация инертных алканов с помощью промежуточного образования комплексов с переходными металлами и их последующая функционализация. Такой метод позволил бы разработать новые технологические процессы органического синтеза, основанные на переработке природного углеводородного сырья. Например, очень привлекательно выглядит синтез уксусной кислоты из CH_4 и CO_2 . Кроме того, экономически важной является конверсия метана (основного компонента природного газа) в жидкие, легко транспортируемые углеводороды (*Crabtree*, 1995). С препаративной точки зрения, С—Н-активация обладает грандиозным преимуществом по сравнению с обычными методами: вместо депротонирования С—Н-групп супероснованиями (в условиях, которые несовместимы с большинством функциональных групп) можно было бы функционализировать С—Н-связь с помощью переходных металлов. Наиболее сложная и интересная задача — каталитическая С—Н-активация насыщенных углеводородов.

Формально, окислительное присоединение С—Н-связи к металлам напоминает аналогичную реакцию с H_2 . Однако в отличие от последней она, как правило, невыгодна термодинамически, поскольку связь М—С имеет более низкую энергию, чем М—Н (*Halpern*, 1985):



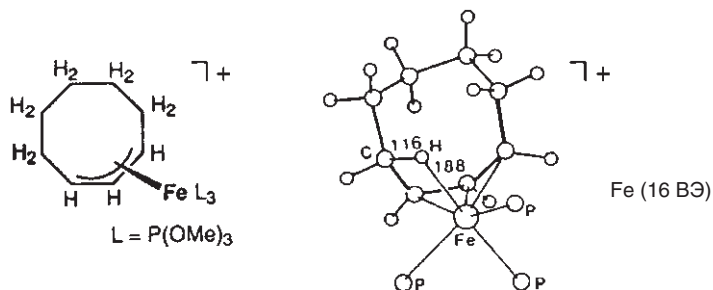
Известно лишь небольшое число гидрид-алкильных комплексов переходных металлов (например, $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{NiHR}$, *Wilke*, 1969), так как в общем случае они легко претерпевают элиминирование алкана, что, кстати, представляет собой одну из стадий гомогенного каталитического гидрирования алкенов (разд. 18.7). Такое поведение отражает уже упомянутый факт — связь М—Ме на 40–60 кДж/моль слабее М—Н.

Окислительное присоединение **ароматических** С—Н-связей к переходным металлам изучено более детально. **Внутримолекулярное С—Н-присоединение** такого типа:



называют *орто*-металлированием, в данном конкретном случае — **циклометаллированием** (*Ryabov*, 1990). Распространенность таких реакций отчасти объясняется почти нулевым изменением энтропии. Необходимое условие их протекания — наличие С—Н связи, пространственное окружение которой позволяет

ей приблизиться к центральному атому металла. Однако взаимодействие с металлом не всегда приводит к расщеплению С—Н-связи — во многих случаях эта связь лишь ослабляется. Такое явление по предложению Грина (*M. L. H. Green*) называют «агостическим взаимодействием». Предполагается, что это взаимодействие можно рассматривать как модель атаки ненасыщенного комплекса по связи С—Н (см. с. 274). На настоящий момент агостические мостики С—Н—М были обнаружены преимущественно для СН-групп в β-положении к координированному аллильному или диеновому фрагменту (*Brookhart*, 1988). Примером может служить комплекс железа $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Fe}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]\text{BF}_4$, структура которого была определена методом дифракции нейтронов при 30 К (*Stucky*, 1980):

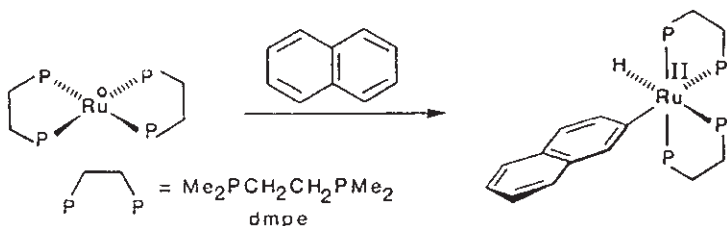


Агостическое взаимодействие С—Н—Fe можно сравнить с мостиком В—Н—В. В обоих случаях присутствует $2e3s$ -фрагмент: атом железа координационно-ненасыщен и предоставляет для связи вакантную орбиталь.

Данные, которые могут свидетельствовать о наличии агостического взаимодействия:

- структурные данные (особенно полученные дифракцией нейтронов): С—Н-связь удлиняется от 110 пм до 113–119 пм;
- сильнопольный сдвиг в спектрах ЯМР ^1H (от -5 до -15 м.д.);
- малые константы спин-спинового взаимодействия ($^1J(\text{C}, \text{H}) = 75\text{--}100$ Гц);
- низкочастотные колебания в ИК-спектрах ($\nu_{\text{CH}} = 2300\text{--}2700$ cm^{-1});
- возрастание кислотности СН-группы.

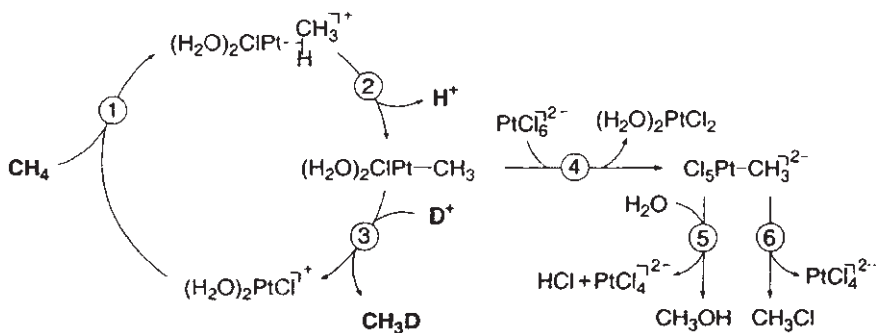
Межмолекулярная СН-активация долгое время была известна только для ароматических субстратов. Например (*Chatt*, 1965):



Соединение $(\text{dmpe})_2\text{RuH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)$ термически нестабильно и находится в равновесии с комплексом $(\text{dmpe})_2\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$, структура которого неизвестна.

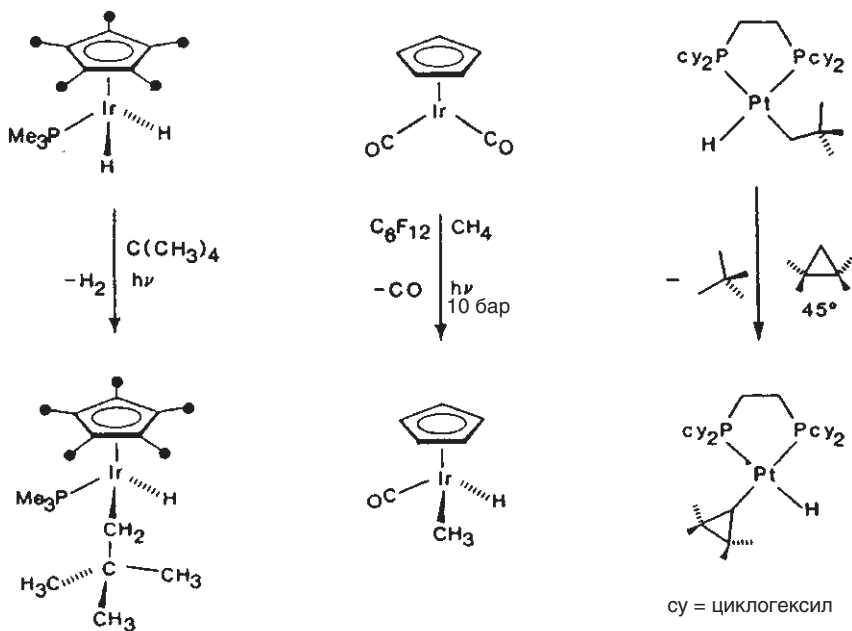
Эра современной межмолекулярной активации алканов переходными металлами началась с работ Шилова (*Shilov*, 1969), который показал, что K_2PtCl_4

в протонной среде катализирует H/D-обмен в метане. Последующие исследования (Shilov, 1983) показали участие в этом процессе интермедиата с фрагментом CH_3Pt . Реакция предположительно протекает по механизму ①—③:



Метилплатиновые(IV) интермедиаты $[\text{CH}_3-\text{PtCl}_5]^{2-}$ и $[\text{CH}_3-\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ были зафиксированы с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Условия изотопного H/D-обмена в CH_4 , катализируемого Pt^{II} (K_2PtCl_4 , D_2O , CH_3COOD , DClO_4 , 100–120 °C), значительно мягче, чем простого термического обмена. Однако для катализируемой функционализации метана ④—⑥ до CH_3OH или CH_3Cl требуется не только Pt^{II} , но и стехиометрические количества Pt^{IV} в качестве окислителя. Метод Шилова был распространен и на другие переходные металлы (Shulpin, 1997).

Работы по выделению продуктов окислительного присоединения алканов к переходным металлам были впервые проведены Бергманом и Грэхемом:



(Bergman, 1982)

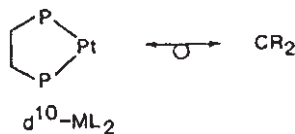
(Graham, 1983)

(Whitesides, 1986)

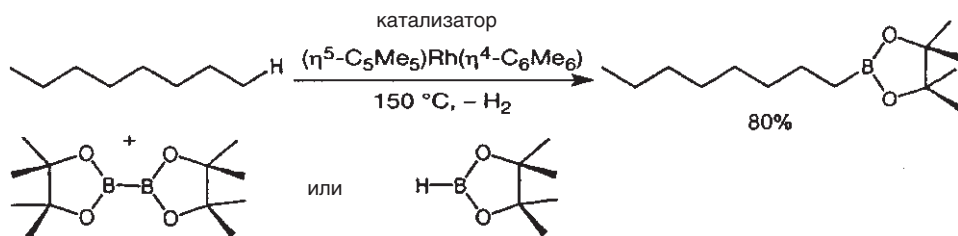
Общая особенность приведенных реакций — предварительное генерирование комплекса с низким координационным числом и высокой электронной плотностью на центральном атоме металла. Такие координационно-ненасыщенные частицы легко реагируют даже с неактивированными алифатическими C—H-связями. Особенно интересно отметить высокую селективность процесса: межмолекулярная реакция металлоорганического интермедиата с насыщенным углеводородом протекает быстрее, чем внутримолекулярная CН-активация уже присутствующего лиганда.

В случае комплекса $[\text{Cu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2]\text{PtH}(\text{C}_5\text{H}_{11})$ низкокоординированный центр Pt^0 образуется в результате восстановительного элиминирования неопентана. На этом примере особенно удобно проиллюстрировать важные аспекты CН-активации (Whitesides, 1986):

- Внутримолекулярная CН-активация подавляется, если в координационную сферу введен бидентатный фосфиновый лиганд, C—H-связи которого не могут приблизиться к атому платины.
- Связь Pt—C, образующаяся в межмолекулярной реакции, достаточно прочна, поскольку стерические отталкивания лигандов, которые часто ослабляют M—C-взаимодействие, в этом случае минимальны.
- С точки зрения изоляционной аналогии (с. 546), данная реакция фрагмента L_2Pt похожа на внедрение синглетного карбена в связь C—H.
- Ненасыщенный атом платины во фрагменте L_2Pt похож на атомы металла на поверхности гетерогенного катализатора.

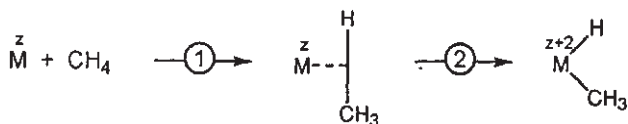


В то время как приведенные выше примеры имеют скорее фундаментальное значение, реакция, обнаруженная Хартвигом (Hartwig, 2000), открывает путь к применению CН-активации в синтезе:



Эта реакция позволила впервые каталитически и региоселективно функционализировать алканы в термических условиях. Полученные алкилборонаты (с. 86) можно легко превратить в спирты, амины или терминальные алкены. Кроме того, их можно использовать в качестве исходных соединений в реакции кросс-сочетания по Сузуки (разд. 18.2.3).

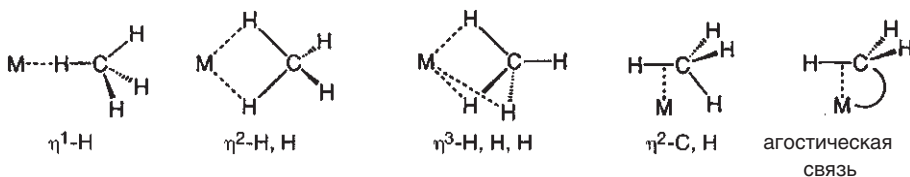
Некоторые фундаментальные вопросы CН-активации можно рассмотреть на основе следующего механизма:



При этом возникают два вопроса:

- Действительно ли перед окислительным присоединением (стадия ②) образуется σ -комплекс металл–алкан (стадия ①)?
- Какие электронные свойства металла и алкана способствуют протеканию окислительного присоединения (стадия ②)?

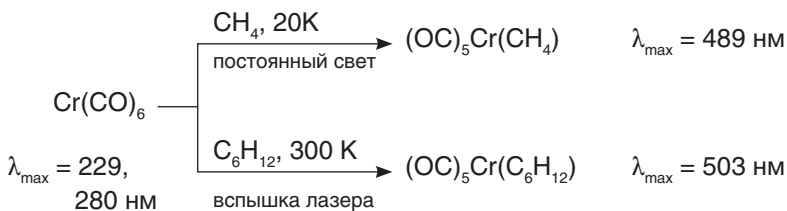
Как было продемонстрировано на примере метана, алкан может взаимодействовать с металлом одним из следующих способов (Perutz, 1996):



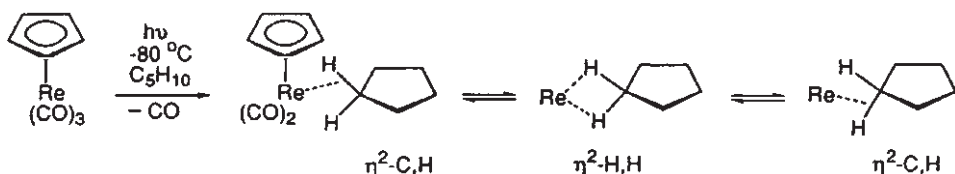
Линейную координацию $M\cdots H-C$ можно рассматривать как $4e3s$ -связь, похожую на водородную. Аналогично, угловой фрагмент $M\cdots H-C$ похож на $2e3s$ -мостик $B-H-B$ в боранах. η^2-H, H -координация известна достаточно давно и впервые была обнаружена в комплексе $Cr_2Ti(BH_4)_4$ (Nöth, 1960). В этом случае вместо метана с атомом титана координирован ион BH_4^- . С помощью спектроскопии ЯМР 1H было установлено, что координированные и некоординированные атомы водорода в анионе BH_4^- претерпевают быстрый внутримолекулярный обмен.

Последний вариант представляет собой агостическое взаимодействие, которое **дополняет** уже присутствующую в молекуле σ -связь металл–алкил. Экспериментальные свидетельства таких взаимодействий были даны выше (с. 272). Изучение образования межмолекулярных комплексов гораздо более трудоемко — их выделение в чистом виде и структурное исследование не удалось осуществить до сих пор. Вместе с тем, имеются достоверные кинетические и спектроскопические свидетельства образования комплексов металл–алкан даже в тех случаях, когда тип координации остается неизвестным. Как правило, такие исследования проводятся в газовой фазе, растворе или инертной матрице при низкой температуре.

Детально изучена координация метана с фрагментом $Cr(CO)_5$ (Turner, 1977):

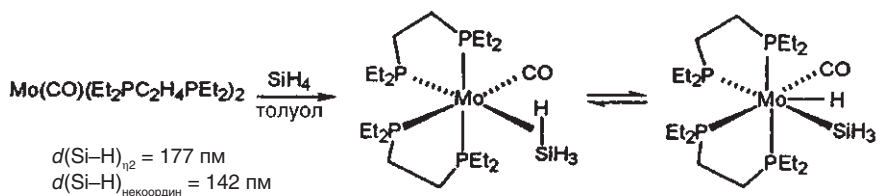


Фотолиз продукта $Cr(CO)_5(\text{алкан})$ дает характеристический спектр в ультрафиолетовой и видимой области света как в твердой матрице (CH_4), так и в растворе (C_6H_{12}). Энергия связи Cr –алкан (около 60 кДж/моль) была определена с помощью фотоакустической калориметрии (с. 24); однако получить структурные данные не удалось. Эта информация была впервые получена с помощью спектроскопии ЯМР 1H для комплекса $CrRe(CO)_2$ (циклопентан), образующегося в следующей фотохимической реакции (Ball, 1998):



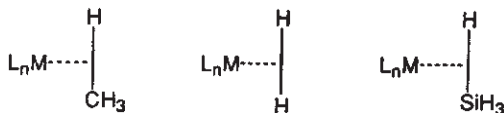
Оба протона C_5H_{10} , связанные с фрагментом CpRe(CO)_2 , неразличимы в шкале времени ЯМР. Таким образом, вопрос о том, является ли $\eta^2\text{-H,H}$ -форма основным состоянием или представляет усредненную картину динамического процесса, до сих пор остается открытым.

Хотя комплексы переходных металлов с алканами до сих пор не были выделены в чистом виде, это оказалось возможным для более тяжелого гомолога метана — силана SiH_4 (Kubas, 1995):



Особенный интерес представляет обнаруженное с помощью спектроскопии ЯМР ^{31}P таутомерное равновесие между $\eta^2\text{-SiH}_4$ -формой и гидрид-силильным комплексом. В этом случае интермедиат и конечный продукт окислительного присоединения сосуществуют в растворе. То, что комплекс с силаном был выделен раньше, чем комплекс с алканом, не случайно — это является следствием иного характера связи металл–лиганд.

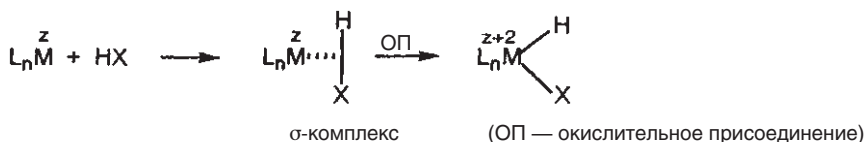
Приведенные ниже σ -комплексы



сходны между собой, однако сила взаимодействия с металлом возрастает в ряду $\text{CH}_4 < \text{H}_2 < \text{SiH}_4$, что можно объяснить в терминах энергии граничных орбиталей. Во всех трех случаях прямое донорное $2e3s$ -взаимодействие лиганд(σ)→металл сочетается с обратным акцепторным $2e3s$ -взаимодействием лиганд(σ^*)←металл:



Таким образом, мы имеем дело с особенной σ -донорной/ π -акцепторной связью, в которой электронная пара, ответственная за σ -донорирование $\text{HX}(\sigma) \rightarrow \text{M}(\text{d})$, является одновременно **единственной** связывающей парой внутри самого лиганда. Если учесть, что π -акцепторное взаимодействие $\text{HX}(\sigma^*) \leftarrow \text{M}(\text{d})$ также ослабляет связь $\text{X}-\text{H}$, становится понятно, почему небольшие изменения силы этих компонент приводит к столь разным типам координации — от слабой ассоциации до полного расщепления молекулы HX :



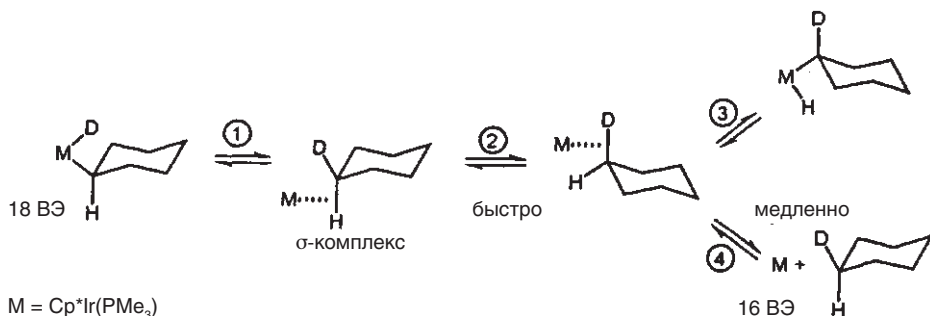
Проблема получения стабильных σ -комплексов переходных металлов с алканами заключается в их неустойчивом промежуточном положении между слабым ван-дерваальсовым ассоциатом и продуктом окислительного присоединения.

Использование водорода или силанов в качестве лигандов в σ -комплексах гораздо более выгодно — это видно и по количеству известных соединений такого рода. **Молекула H_2** имеет энергетически более высокую, «основную» σ -орбиталь по сравнению с CH_4 , что приводит к более прочной связи $\text{M}-\text{H}_2$. π -Акцепторный эффект σ^* -орбитали H_2 также усиливает связь $\text{M}-\text{H}_2$, хорошее перекрывание орбиталей в этом случае достигается благодаря отсутствию стерических эффектов. В то время как донорное σ -взаимодействие $\text{H}_2(\sigma) \rightarrow \text{M}(\text{d})$ ослабляет, но не разрывает связь внутри H_2 , эта молекула может расщепляться за счет обратного π -донирования $\text{H}_2(\sigma^*) \leftarrow \text{M}(\text{d})$. Таким образом, при достаточной π -основности фрагмента L_nM наблюдается окислительное присоединение H_2 (в общем случае HX) и образуется комплекс вида $\text{L}_n\text{M}(\text{H})\text{X}$. Этот процесс менее выгоден для **молекулы CH_4** , поскольку стерические эффекты метильного остатка затрудняют орбитальное перекрывание с фрагментом L_nM . Поэтому взаимодействие переходный металл–алкан наблюдается наиболее часто для CH -групп, которые уже являются частью координированного лиганда (агостическое взаимодействие, с. 272).

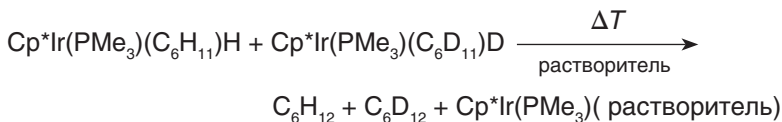
В отличие от алканов σ -комплексы с **силанами** не требуют такой дополнительной стабилизации. Известно огромное количество соединений с боковой η^2 -координацией $\text{Si}-\text{H}$ -звеньев (*Schubert*, 1990); один из примеров — уже упомянутый комплекс с родоначальным силаном $\text{L}_n\text{M}(\eta^2-\text{SiH}_4)$ (*Kubas*, 1995). Стабильность этих комплексов можно объяснить увеличением σ -основности (донорной способности) в ряду $\text{H}_3\text{C}-\text{H} < \text{H}-\text{H} < \text{H}_3\text{Si}-\text{H}$. Энергия σ -связей $\text{X}-\text{H}$ убывает в обратном направлении, т. е. связь $\text{H}_3\text{Si}-\text{H}$ имеет наименьшее различие между граничными орбиталями σ и σ^* , что делает ее наиболее благоприятной как для σ -донорного, так и для π -акцепторного взаимодействия. В этом контексте интересно сравнить увеличение длины связи $\text{X}-\text{H}$ при ее ослаблении за счет координации. По отношению к свободной молекуле это увеличение составляет: для $\eta^2-\text{C}-\text{H} < 10\%$, для $\eta^2-\text{H}-\text{H} \sim 11\%$, для $\eta^2-\text{Si}-\text{H} \sim 20\%$ (*Crabtree*, 1993; *Lledós*, 2004).

Данные о существовании σ -комплексов переходных металлов с алканами отнюдь не означают, что они обязательно являются интермедиатами реакций CH -активации. Однако свидетельство в пользу этой гипотезы было получено

при кинетических экспериментах с изотопно-меченными субстратами (*Bergman*, 1986). Так, обмен водорода на дейтерий (стадии $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) в координированном циклогексиле происходит быстрее, чем восстановительное элиминирование (стадии $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$) и только в α -положении алкана. Это можно объяснить промежуточным образованием σ -комплекса:

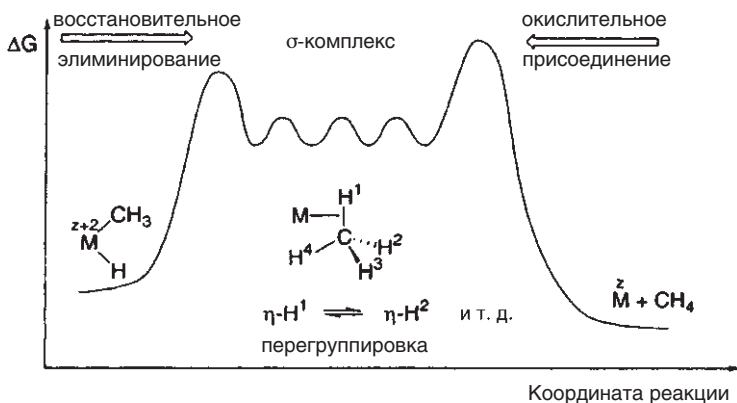


Заключение о внутримолекулярном характере процесса восстановительного элиминирования было сделано на основании эксперимента со смесью двух комплексов, в котором не наблюдалось образования кросс-продуктов $C_6H_{11}D$ и $C_6D_{11}H$:

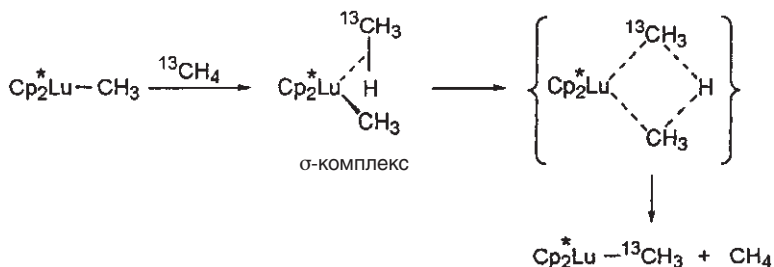


Сильным аргументом в пользу промежуточного σ -комплекса является обратный изотопный эффект $k_H/k_D = 0,7$ в упомянутой выше реакции. Этот эффект объясняется предварительным образованием σ -комплекса алкана, в котором водород связан прочной связью $C-H$ (а не $M-H$). Сходные эксперименты с изотопно-замещенными производными комплекса $Cp_2W(CH_3)H$ показали, что σ -комплекс образуется также в ходе восстановительного элиминирования (*Norton*, 1989).

Основываясь на принципе микроскопической обратимости, можно предположить, что прекоординация алкана в виде σ -комплекса является промежуточной стадией в процессе окислительного присоединения.



Для окислительного присоединения необходимо, чтобы металл был устойчив как минимум в двух степенях окисления M^z и M^{z+2} . Поэтому $C\text{H}$ -активация наиболее характерна для металлов середины и конца ряда переходных металлов и невозможна для комплексов $M(d^0)$. Несмотря на это, производные металлоценов Cp_2^*M-R , содержащие d^0 -металлы Sc^{III} , Y^{III} и La^{III} , могут активировать метан, как было показано на примере изотопного обмена (Watson, 1983):



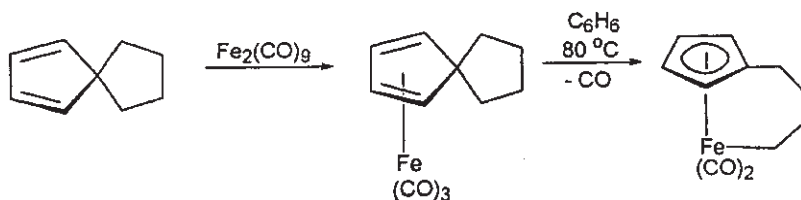
Этот согласованный процесс, получивший название «метатезис σ -связи», протекает через четырехцентровое переходное состояние и не изменяет степени окисления центрального атома (Bercaw, 1987). Необходимо отметить, что подобный механизм нельзя а priori исключить и для поздних переходных металлов, однако большинство гипотез в настоящее время включают промежуточную стадию с образованием комплекса M^{z+2} (Bergman, 1999).

13.2.3. Взаимодействие σ -связей $C-C$ с переходными металлами

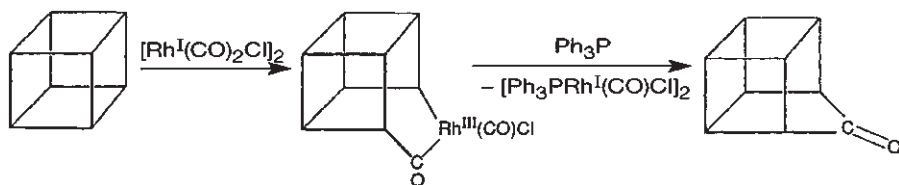
Превращение длинноцепочечных природных алифатических углеводородов во фрагменты, подходящие для целей синтеза, было ранее возможно только с помощью неселективных методов — высокотемпературного гидрокрекинга в присутствии гетерогенных катализаторов. Для проведения гомогенного и селективного процесса в мягких условиях необходима контролируемая **активация связи $C-C$** . По кинетическим и термодинамическим причинам CC -активация заметно более сложная, чем NN - или CN -активация, несмотря на то, что связи $N-N$ в H_2 и $C-N$ в насыщенных углеводородах более прочные (приблизительно на 40 кДж/моль; Blomberg, 1992), чем одинарные связи $C-C$. Помимо статистического фактора (количество связей $C-N$ больше и они расположены на поверхности молекулы) связь $C-C$ отличает стерическая затрудненность и меньшая поляризуемость (по сравнению с $C-N$ и особенно с $N-N$). Поэтому прекоординация алифатических $C-C$ -связей с переходными металлами кинетически невыгодна. Термодинамические факторы не так важны, поскольку энергии диссоциации связей $C-N$ и $C-C$ близки и в зависимости от типа гибридизации и резонансной стабилизации могут изменяться в широких пределах. То же можно сказать и при сравнении связей $M-N$ и $M-C$.

Долгое время внедрение переходных металлов в связь $C-C$ было ограничено теми случаями, которые приводили к образованию ароматической

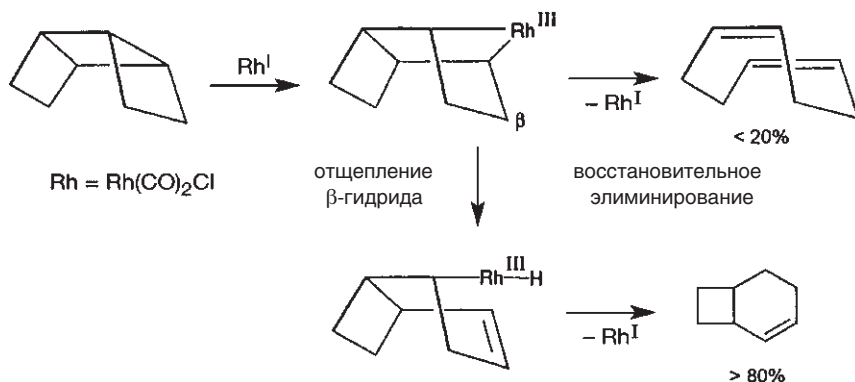
π -системы или уменьшению стерического напряжения. Так, было показано, что фрагмент $\text{Fe}(\text{CO})_2$ может внутримолекулярно расщеплять связь С—С спиропентадиенового лиганда с образованием ароматической системы циклопентадиенила (*Eilbracht*, 1990):



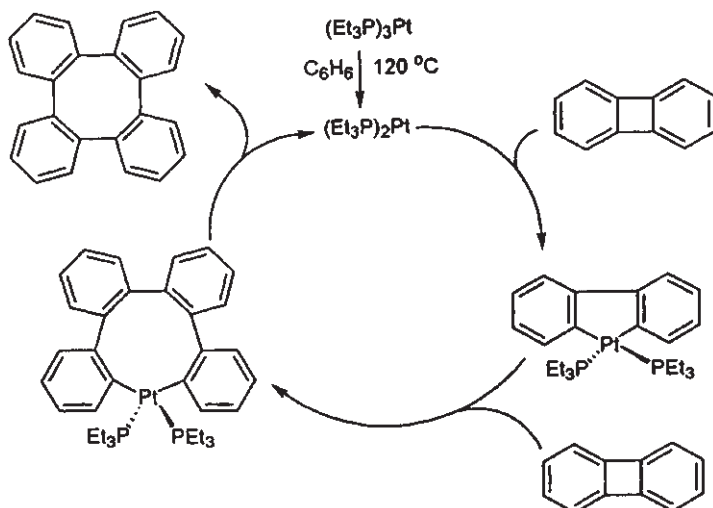
Наиболее широко распространена катализируемая переходными металлами **валентная изомеризация** и **расширение цикла** каркасных σ -связей. В этом случае перегруппировка сопровождается уменьшением напряжения в цикле (*Bishop*, 1976). Существует множество примеров превращений циклобутанового кольца под действием переходных металлов. После расщепления под действием металла С—С-связи напряженной системы может протекать внедрение CO, как, например, в случае кубана (*Eaton*, 1970):



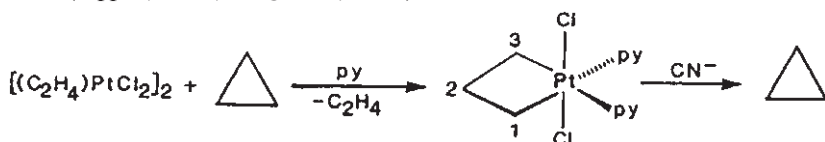
Также может идти восстановительное элиминирование с образованием ненасыщенных углеводородов:



Разнообразные металлофрагменты также внедряются в центральное четырехчленное кольцо бифенилена, что приводит не только к ослаблению его стерического напряжения, но и исчезновению антиароматического циклопентадиенового фрагмента. В частности, были выделены два платинацикла — интермедиаты гомогенной каталитической С—С-активации (*Jones*, 1998):

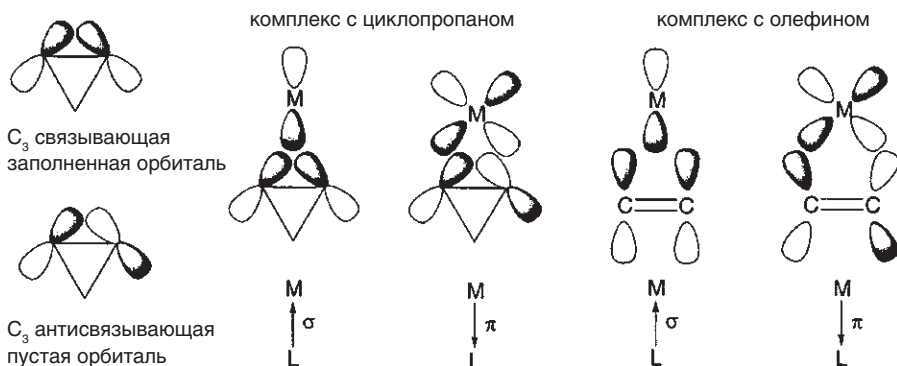


Широко распространенное раскрытие циклопропанового цикла под действием переходных металлов приводит к металлациклобутанам; последние часто являются интермедиатами каталитических процессов (*Jennings*, 1994). Классический пример — реакция циклопропана с комплексами Pt^{II} , открытая еще в 1955 г. (*Tipper*, 1955; *McQuillin*, 1972):



$\angle \text{C1C2C3} \approx \angle \text{C3PtC1} = 168^\circ$, $\text{C1}-\text{C3} = 255 \text{ пм}$, $\text{Pt}-\text{C2} = 269 \text{ пм}$

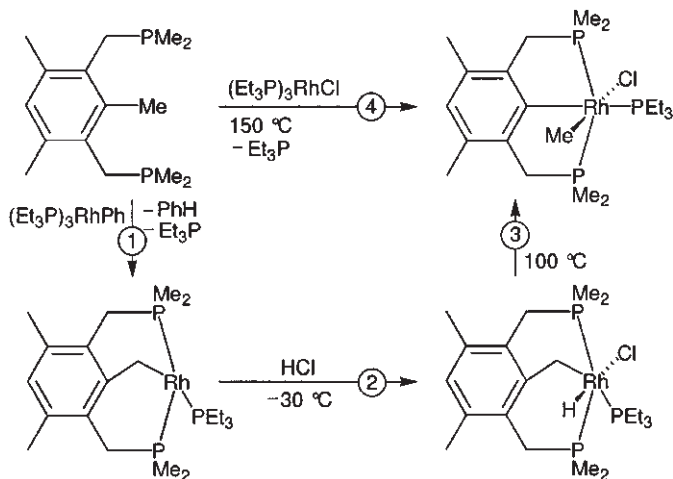
Сравнительный анализ «банановой связи» в каркасе циклопропана и двойной связи ($\sigma + \pi$) в алкенах позволяет понять механизм раскрытия цикла.



Малый угол в трехчленных циклах приводит к большому вкладу p -орбиталей в σ -связи (по сравнению с классической sp^3 -гибридизацией). Кроме того, область максимального перекрытия не совпадает с осью $\text{C}-\text{C}$ (так называемые «диаграммы Уолша»).

В олефиновом комплексе сочетание σ -донорного и π -акцепторного взаимодействия с металлом может снизить π -компоненту связи $C=C$ до нуля, однако σ -компонента остается незатронутой. Напротив, в комплексе с циклопропаном σ -связь $C-C$ ослабляется за счет σ -донорного взаимодействия $M \leftarrow L$ и расщепляется за счет π -акцепторного взаимодействия $M \rightarrow L$ в случае полного переноса электронов. Таким образом, общую картину можно представить как постепенный переход от слабой ассоциации (η^2 -циклопропановый комплекс) к окислительному присоединению (металлациклобутан) в зависимости от относительных вкладов $M \rightarrow L$ и $M \leftarrow L$ взаимодействий. Для приведенного выше комплекса (с. 281) большое трансаннулярное расстояние $C(1)-C(3)$ говорит в пользу платинациклобутадиеновой структуры. Однако регенерация циклопропана под действием хорошего π -акцепторного лиганда CN^- показывает, что фрагмент C_3H_6 , даже координированный с Pt, все еще «знает о своем происхождении».

Ключевое открытие было сделано Мильштейном в 1993 г. Он показал, что металлы могут расщеплять даже ненапряженную, неактивированную связь $C-C$, если она находится в непосредственной близости от реакционного центра и процесс происходит внутримолекулярно. В случае связи $C_{Ar}-C_{Me}$ это было достигнуто введением в бензольное кольцо двух фосфинметиленовых заместителей, которые, как «пинцетом», держат переходный металл (*Milstein*, 1999):



Эта система идеально подходит для объяснения экспериментально наблюдаемых кинетических и термодинамических аспектов CC -активации, хотя здесь мы даем лишь краткий обзор.

Важной особенностью этой реакции является конкуренция между $C-C$ - и $C-H$ -активацией, которая определяется различием в энергии диссоциации связей $D(C_6H_5-CH_3) = 427$ и $D(C_6H_5CH_2-H) = 386$ кДж/моль. Квантовохимические расчеты показывают, что энергия активации реакции внедрения по связи $C-C$ значительно выше, чем внедрения по связи $C-H$, и в обоих случаях реакция более благоприятна для 4d-металлов по сравнению с 3d-металлами

(Blomberg, 1992). С другой стороны, связь $M-C_{Ar}$ для таких металлов, как родий и иридий, прочнее, чем даже связь $M-H$ (Martinho Simões, 1990).

Действительно, на практике наблюдается внедрение как в $C-H$, так и в $C-C$ -связь в зависимости от того, как проводится реакция. В мягких условиях доминирует $C-H$ -активация с элиминированием бензола ① (кинетический контроль). Жесткие условия приводят напрямую к продукту $C-C$ -активации ④ (термодинамический контроль). Перегруппировка ③, движущей силой которой является образование очень прочной связи $Rh-C_{Ar}$, показывает, что активация связи $C-C$ термодинамически более выгодна, чем активация связи $C-H$. Эти результаты имеют огромное фундаментальное значение для будущих работ по $C-C$ -активации и переработке длинноцепочечных насыщенных углеводородов в небольшие синтетически полезные строительные блоки.

13.2.4. σ -Комплексы переходных металлов с перфторуглеводородами

Соединения переходных металлов со связью R_F-M , как правило, термически более стабильны, чем соответствующие алкильные комплексы R_H-M .
Например:

$CF_3Co(CO)_4$
перегоняется
без разложения при $91\text{ }^\circ C$

$CH_3Co(CO)_4$
разлагается при $-30\text{ }^\circ C$

Из-за высокой энергии решетки фторидов металлов (вероятные продукты разложения) комплексы R_F-M термодинамически менее стабильны, чем их R_H-M -аналоги. Поэтому инертность перфторированных металлоорганических соединений, вероятно, связана с большей энергией диссоциации $D(M-R_F) > D(M-R_H)$. Это можно объяснить следующими факторами:

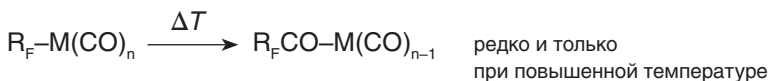


Высокий положительный заряд $M^{\delta+}$ сжимает орбитали атома металла и увеличивает их перекрывание с орбиталями углерода.



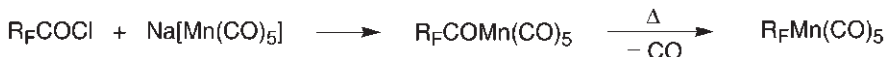
Низколежащие π^* -орбитали перфтораренов могут эффективно участвовать в обратном π -донировании $Ar_F \rightarrow M$, что также увеличивает прочность связи металл-углерод.

Одним из проявлений высокой энергии связи $M-R_F$ является ее меньшая реакционная способность в реакциях внедрения CO :



Среди методов, подходящих для синтеза перфторметаллоорганических соединений, можно отметить реакции сочетания, окислительное присоединение

и внедрение. Однако по сравнению с алкильными комплексами необходимо отметить некоторые особенности. Так, перфторалкилхлориды легко реагируют с карбонилат-анионами (King, 1964):

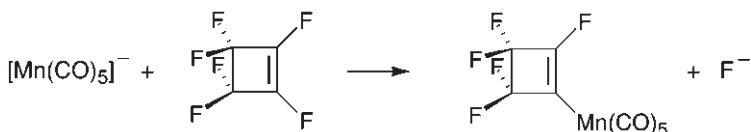


в то время как низкая полярность перфторалкилхлоридов $\text{R}_\text{F}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ препятствует нуклеофильной атаке.

Перфторалкилиодиды имеют обратную полярность связи $\text{R}_\text{F}^{\delta-}-\text{I}^{\delta+}$, и нуклеофильная атака карбонилметаллат-анионов приводит к образованию связи металл—иод:



Циклические перфторолефины и перфторарены легко претерпевают замещение F^- под действием нуклеофильных металлоорганических реагентов по механизму присоединение—отщепление (Stone, 1968):

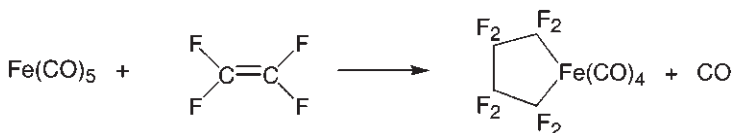


В фотохимическом варианте этой реакции вместо карбонилметаллат-аниона используется комплекс $\text{Me}_3\text{SnM}(\text{CO})_5$. Реакции благоприятствует образование высокоэнергетической связи $\text{Sn}-\text{F}$ в Me_3SnF (Clark, 1970).

Иодиды $\text{R}_\text{F}-\text{I}$ ведут себя как аналоги галогенов и вступают в реакции окислительного присоединения с нейтральными карбонилами металлов:



Перфторолефины претерпевают окислительное циклоприсоединение:



Кроме того, наблюдается внедрение в связи металл—металл:



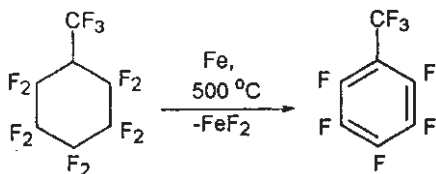
Поскольку переходные металлы могут активировать связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$, разумно было бы рассмотреть вопрос о возможности активации связи $\text{C}-\text{F}$ (Richmond, 1994). Высокая энергия связи $\text{C}-\text{F}$ (450–500 кДж/моль) по сравнению со связями $\text{C}-\text{H}$ (410 кДж/моль) и $\text{C}-\text{C}$ (350 кДж/моль) создает сильные препят-

ствия для этого процесса. В то же время C—F-активация была бы весьма ценной реакцией с практической точки зрения. С одной стороны, она позволила бы превращать перфторалканы в более сложные молекулы, а с другой, — утилизировать экологически вредные фторалканы и хлорфторуглеводороды (фреоны).

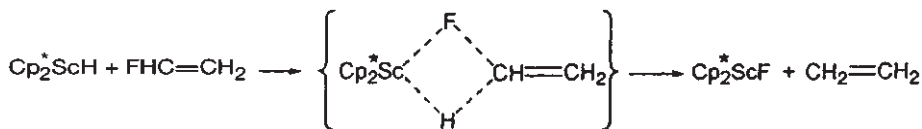
Механизм C—H- и C—C-активации переходными металлами нельзя перенести без изменений на связь C—F. Из-за высокого сродства фтора к электрону в качестве предварительной стадии реакции рассматривается перенос электрона (*Crabtree*, 1997):



Промышленная ароматизация перфторциклоалканов, вероятно, протекает аналогичным образом:

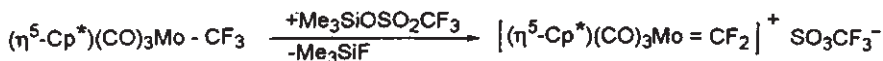


В то время как в таком высокотемпературном процессе металл выступает в качестве стехиометрического восстановителя, детальное исследование CF-активации требует более мягких условий. Для этой цели, в принципе, подходят как электронодонорные, так и **электроноакцепторные металлы**. Последние могут образовывать комплексы с C—X—M-координацией, хотя известно лишь несколько таких примеров для X = F. В отличие от координации «*по связи*», такая координация по «*концевому атому*» C—F—M не ослабляет связь C—F напрямую, но ускоряет нуклеофильную атаку по атому углерода благодаря поляризации. Катионы щелочноземельных и редкоземельных металлов особенно хорошо подходят для образования мостиков C—F—M благодаря их соответствию жесткому характеру F[−]. Следует отметить, однако, что интермедиаты этого σ -метатезиса так и не были зафиксированы.



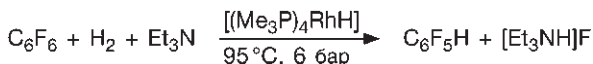
Известно множество примеров CF-активации при помощи **электронодонорных** металлоорганических комплексов с конфигурацией dⁿ (n ≥ 6). Мы уже упоминали ранее окислительное присоединение фторалканов к комплексам металлов, а также нуклеофильное замещение фторида у C(sp²)-центра при действии карбонилметаллат-анионов.

Наконец, в связи с CF-активацией можно упомянуть повышенную реакционную способность перфторалкильного заместителя в комплексах M—R_F. Например, это наблюдается для связей C—F, находящихся в α-положении к переходному металлу, что можно проиллюстрировать следующим синтезом дифторкарбенового комплекса (*Roddick*, 1991):

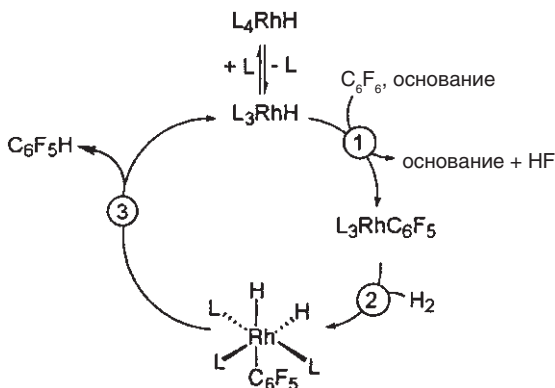


Движущей силой в этом процессе является образование прочных связей $\text{Mo}=\text{CF}_2$ и $\text{Si}-\text{F}$.

Катализируемая CF-активация в гомогенном растворе при мягких условиях была впервые осуществлена Мильштейном (*Milstein*, 1995):



Для реакции был предложен следующий механизм:



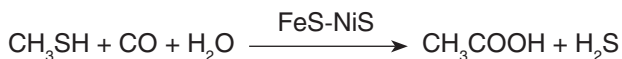
Хотя известно множество примеров, аналогичных стадиям ② и ③ (см. гл. 18), ключевая стадия процесса ① до сих пор остается неясной. Альтернативой может быть электронный перенос с образованием анион-радикала $\text{C}_6\text{F}_5^{\cdot-}$ и F^- , а также окислительное присоединение к родиевому центру с последующим отщеплением HF . Реакции последнего типа (окислительное присоединение перфтораренов к электронодонорным переходным металлам) известны (*Fahey*, 1977).

CF-активация переходными металлами, а также активация C-галоген в целом рассматривается как один из путей дегалогенирования в природе. Это приводит нас к вопросу о существовании связей $\text{M}-\text{C}$ в живых организмах и роли, которую они играют, что мы и рассмотрим в следующем разделе.

13.3. σ -Комплексы переходных металлов в окружающей среде

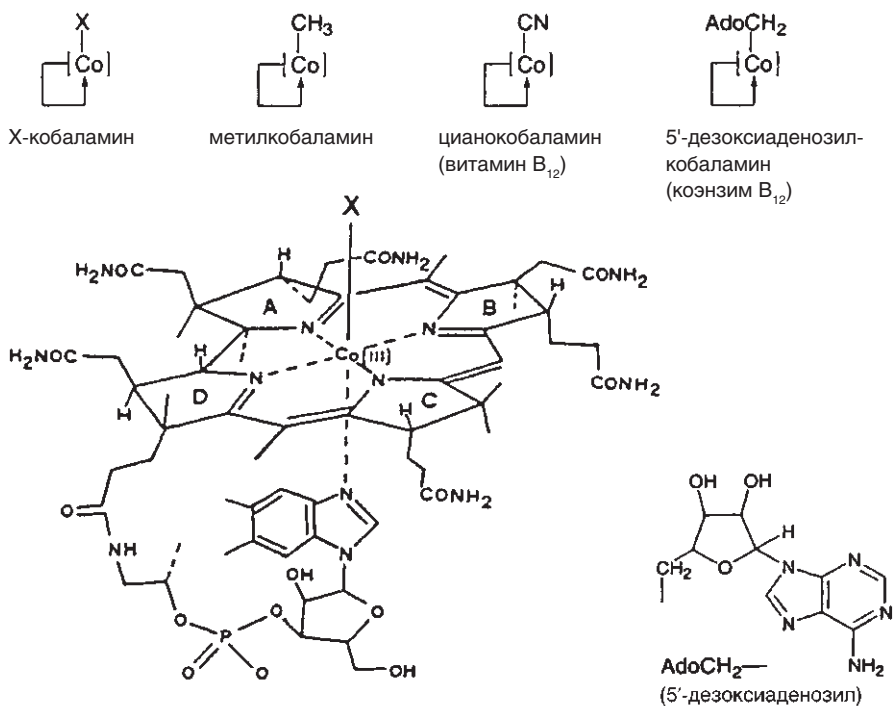
В последние несколько десятилетий обнаружена важная роль, которую играют многие s-, p- и d-элементы в природных системах, а **бионеорганическая химия** достигла той стадии, когда наука из лаборатории переходит в учебники. **Биометаллоорганическая химия** в узком смысле этого слова ограничена только соединениями Co , Fe и Ni , металлоорганический аспект которых до сих пор остав-

ся предметом дискуссий. Интересно, что согласно одной из новых концепций сульфиды переходных металлов Fe и Ni, возможно, катализировали первые реакции C—C-сочетания в процессе в эволюции жизни («Хемоавтотрофное происхождение жизни», *Wächtershäuser*, 1997):

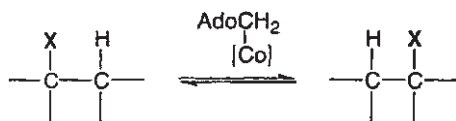


Удивительно, но представители основных классов металлоорганических соединений — олефиновые, циклопентадиенильные и ареновые комплексы — так и не были обнаружены в природе. Вместо этого живые организмы используют соединения со сравнительно неустойчивыми и реакционноспособными σ-связями M—C. Естественно, это связано с их функцией в биологических процессах. В этом разделе мы суммируем современную информацию об одинарных σ-связях M—C *in vivo*; встречающиеся кратные связи M=C будут рассмотрены позднее (с. 302 и далее).

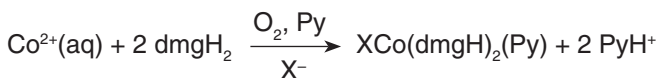
σ-Связь Co—C является реакционным центром кобаламина, структура которого была определена с помощью рентгеноструктурного исследования коэнзима B₁₂ в 1961 г. (*Crowfoot-Hodgkin*, 1961). **Кобаламины** состоят из центрального атома кобальта, окруженного корриновым кольцом, которое играет роль экваториальной системы лигандов. Помимо этого кобальт координирован с аксиальным заместителем X и 5,6-диметилбензимидазолом, основанием, которое связано с коррином с помощью рибофуранозилфосфатного мостика. Кобаламины отличаются природой заместителя X:



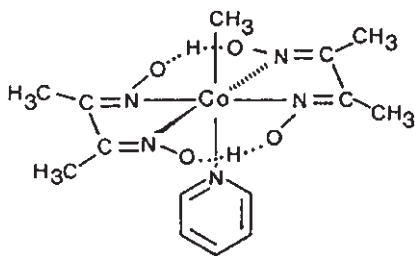
Коэнзим В₁₂, около 3 мг которого содержится в организме взрослого человека, устойчив в нейтральной водной среде и не окисляется кислородом воздуха. Метилкобаламин (можно получить из микроорганизмов) выделяет метан и этан только выше 180 °С в результате гомолитического разрыва связи Co—C. Аналогичная реакция протекает при фотохимическом облучении. При протекании **изомеразной реакции** коэнзим В₁₂ катализирует реакцию 1,2-переноса функциональной группы X. В зависимости от природы этой группы, различают C-скелетные мутазы, элиминазы и аминомутазы.



Усилия по исследованию механизмов этих и других реакций привели к развитию металлоорганической химии кобаламинов и их модельных аналогов — кобалооксимов (*Schrauzer, Dolphin, 1976; Golding, 1990*). Многие свойства природных кобаламинов успешно воспроизводятся **кобалооксимами**, которые можно легко получить из соли Co^{II}, диметилглиоксима, основания и алкилирующего агента (*Schrauzer, 1964*):

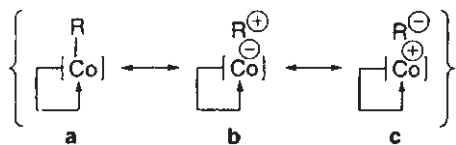


(dmgH₂ = диметилглиоксим)



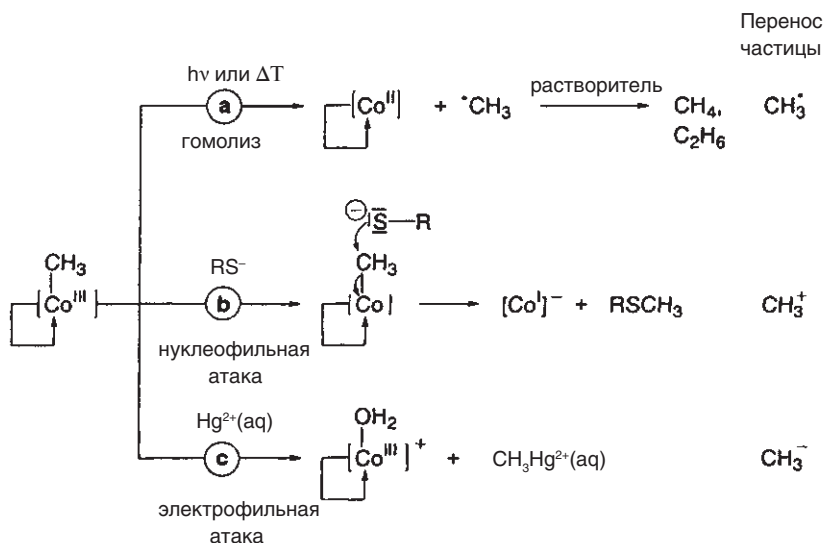
Бис(диметилглиоксимат)(метил)(пиридин)кобальт — **метилкобалооксим**. В этой синтетической модели связи Co—N_{экв} и Co—C идентичны тем, что наблюдаются в коэнзиме В₁₂. Сила поля лигандов также очень сходна.

Кобаламины могут вступать в разнообразные химические реакции. В значительной степени ковалентную связь Co—C можно представить тремя резонансными структурами:



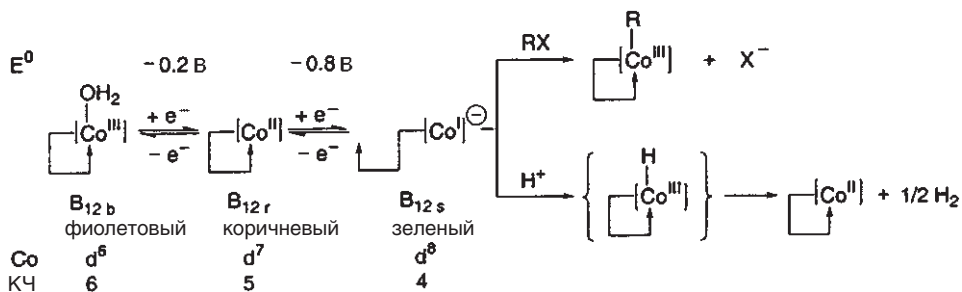
В зависимости от условий реакции и природы атакующего реагента можно ожидать **три типа расщепления связи Co—C**. Все они наблюдаются в экспе-

рименте. Тип **a** соответствует ключевой стадии в реакциях изомеразы, тип **b** — действию метионинсинтетазы (превращение гомоцистеина в метионин), а тип **c** — биометилированию (с. 78).



Типичный процесс разложения алкильных комплексов переходных металлов — β-элиминирование — блокирован в кобаламинах, поскольку хелатирующий корриновый лиганд занимает все координационные вакансии в *цис*-положении к алкильной группе.

В лабораторных условиях можно изменять **степень окисления атома Co** в кобаламине действием восстановителей или электрохимическими методами:

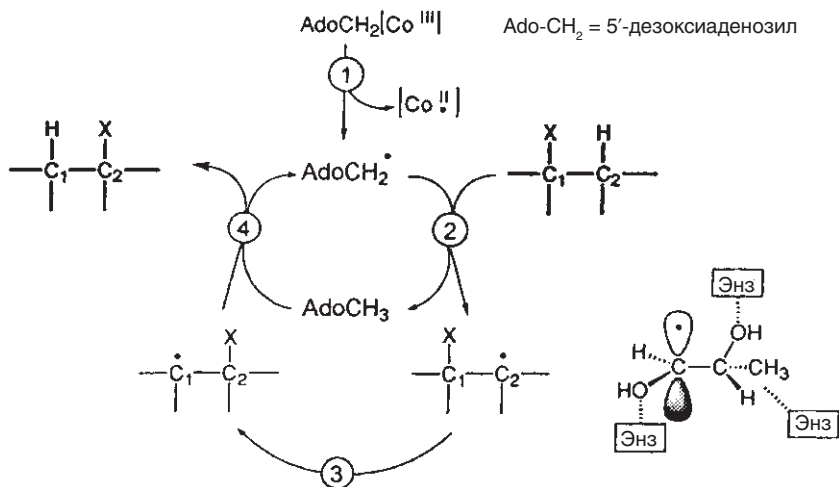


Стандартные потенциалы восстановления E^0 для этих одноэлектронных процессов можно использовать только в качестве оценочных параметров, так как они не удовлетворяют критериям обратимости и сильно зависят от природы среды (Saveant, 1983).

Витамин B_{12s} окисляется кислородом, однако метастабилен в анаэробных условиях при физиологическом pH. Напротив, гидридокобаламин нестабилен даже в водном растворе. B_{12s} является чрезвычайно сильным нуклеофилом и при его взаимодействии с алкилирующими агентами образуются различные производные кобаламина. В природе источником метильной группы являет-

ся N⁵-метилтетрагидрофолат. Восстановленная форма B_{12s} играет важную роль в ферментативных процессах, катализируемых коэнзимом B₁₂.

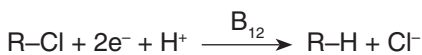
Современные концепции подчеркивают важность радикального характера реакций, катализируемых коэнзимом B₁₂ (Halpern, 1985). Предполагается, что связь Co—CH₂Ado благодаря легкому гомолитическому расщеплению может служить источником радикалов. Такой гомолиз может быть выгоден вследствие стерического отталкивания между корриновым кольцом и 5'-дезоксиаденозильным остатком или за счет *trans*-координации объемистого основания из белкового скелета. Следует отметить, что связь Co—C в коэнзиме B₁₂ (205 пм) длиннее обычной.



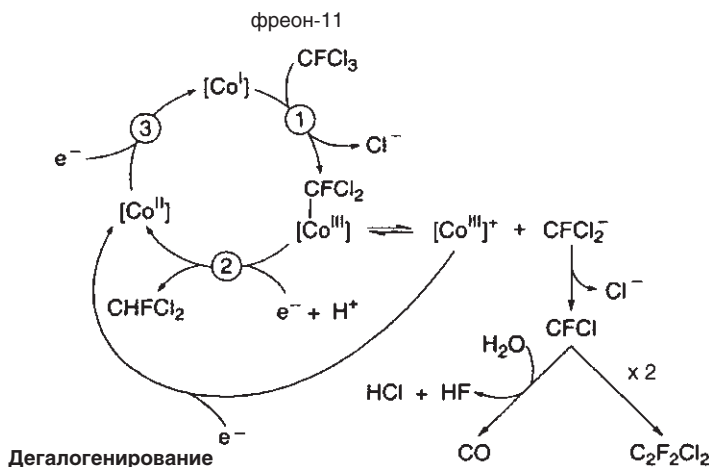
Гомолиз ① предшествует отрыву H[•] от субстрата ②; последующий 1,2-перенос ③ и образование 5'-дезоксиаденозил-радикала ④ завершают цикл. Следует отметить, что радикалы в приведенном каталитическом процессе не являются «свободными» в полном смысле этого слова: они остаются зафиксированными в активном центре фермента за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей (как показано в случае диола на схеме) (Finke, 1984). Данные спектроскопии ЭПР указывают на образование радикальных пар RCH₂[Co^{II}] (Golding, 1996). Такое поведение можно рассматривать как случай «отрицательного катализа» (Retey, 1990), поскольку связывание с ферментом блокирует многочисленные побочные реакции, типичные для свободных радикалов. Слабые взаимодействия между коэнзимом и субстратом также влияют на хемо- и региоселективность отрыва H[•] и стереоспецифичность HX-обмена. Выяснение деталей этого механизма требует дополнительных исследований: например, стадии ① и ② могут протекать согласованно.

Несмотря на малую изученность (и высокую стоимость!), витамин B₁₂ можно использовать в качестве катализатора в органическом синтезе (Scheffold, 1988). В частности, кобаламины могут выступать в роли источников органической группы R, которая реагирует как электрофил R⁺, радикал R[•] или нуклеофил R⁻ в зависимости от условий. Затем кобаламины регенерируют в восстановительной среде за счет окислительного присоединения RX.

Кобаламины могут катализировать не только процессы синтеза, но и реакции деструкции, такие как **восстановительное дегалогенирование**:



Такие реакции протекают и в окружающей среде: существуют даже микроорганизмы, использующие их в качестве источника энергии («дегалореспирация»). Ввиду огромного влияния галогенуглеводородов на экологическую ситуацию изучение и применение этих реакций представляет значительный интерес. Металлоорганический аспект действия восстанавливающих **дегалогеназ** обсуждается в работе Вольфарта (*Wohlfahrt*, 1999). В качестве примера можно привести катализируемое кобаламином дегалогенирование хлоруглеводородов и фреонов в присутствии восстановителя — цитрата титана(III). В этом процессе обмен хлора на водород сопровождается выделением CO (*Hogenkamp*, 1991):



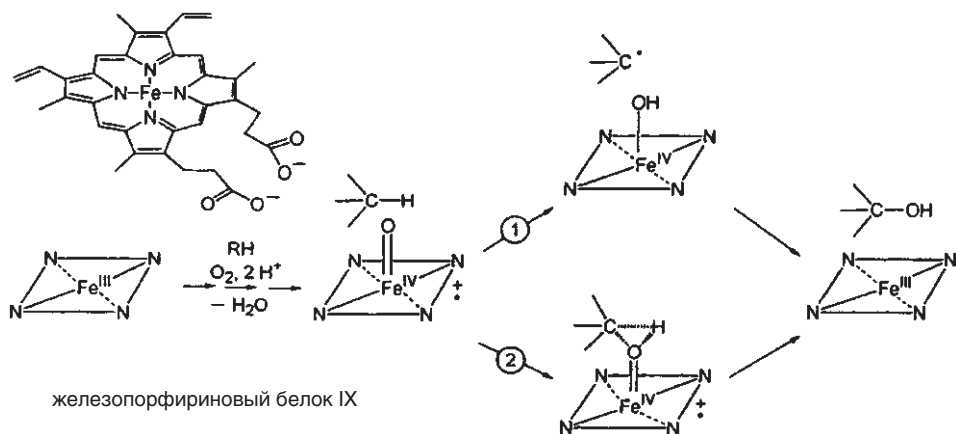
Приведенный каталитический цикл хорошо объясняет образование наблюдаемого спектра продуктов, однако лишь частично подтверждается другими экспериментальными данными (в частности спектры ЭПР указывают на участие интермедиатов [Co^{II}]). Роль восстановителя, которую в искусственной системе играет цитрат титана, при бактериальном дегалогенировании могут выполнять сульфидные кластеры железа.

Удивительные свойства кобаламинов, связанные с возможностью образования σ -связи Co—C и изменением ее реакционной способности за счет вариации степени окисления атома кобальта, стимулировали дальнейший поиск соединений со связью M—C в живых организмах. Эти исследования фокусируются в основном на комплексах железа и никеля, хотя до сих пор не существует достоверных структурных или спектроскопических доказательств участия связей Fe—C или Ni—C в каталитических циклах энзимов.

Соединения, содержащие σ -связь Fe—C, часто предлагались в качестве интермедиатов в ферментативных процессах, катализируемых **цитохромом P-450**, хотя затем эти гипотезы были подвергнуты сомнению (*Bruice*, 1992). Общий структурный элемент различных цитохромов P-450 — комплекс железа с протопорфирином IX, который координирован с цистеиновым фрагментом белка (пятый лиганд) и обладает координационной вакансией для связывания и активации O₂.

Цитохром P-450 переносит атом кислорода из молекулы O₂ в широкий круг субстратов — гидроксилирует алканы, эпоксирует алкены, окисляет

соединения азота и катализирует множество других превращений. Предполагаемой активной формой является оксоферрил($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)-порфириновый комплекс, который образуется из порфирина Fe^{III} в результате двухстадийного окисления. В ходе этого процесса вместе с возникновением центра Fe^{IV} возможно также появление катион-радикального центра в порфириновом или белковом остатке.



Для ключевой стадии переноса кислорода поэтапный радикальный механизм ① (Groves, 1985) более выгоден, чем согласованный процесс ② (Ortiz de Montellano, 1995). Теоретическое исследование с помощью комбинации методов квантовой химии и молекулярной механики (QC/MM) подтверждает это заключение (Friesner, 2004). Однако противоречия этой модели с экспериментально наблюдаемой стереохимией продуктов можно устранить, только если предположить участие «асинхронного согласованного» механизма внедрения кислорода ② (Newcomb, 1995).

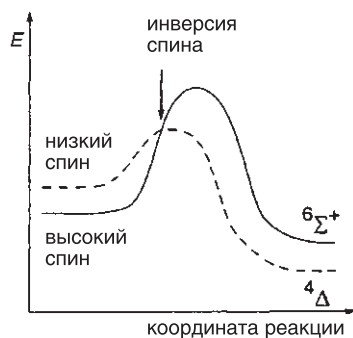
Интересное объяснение этой ситуации пришло из совершенно другой области исследований — масс-спектрометрической оценки реакционной способности оксометаллических катионов в газовой фазе (Schwarz, 1998). Согласно экспериментальным данным, реакционная способность газообразного FeO^+ определяется его спиновым состоянием. Как и кислород ($^3\Sigma^-$ и $^1\Delta_g$), феррил-катион FeO^+ имеет два спиновых состояния — $^6\Sigma^+$ и $^4\Delta$. Для высокоспиновой формы более выгодны реакции, протекающие через радикальные интермедиаты, в то время как низкоспиновая форма реагирует по согласованному механизму, что приводит к различным продуктам.



Концепция **двухспиновой реакционной способности** (two-state reactivity = TSR; Schwarz, 2000) подразумевает возможность инверсии спина на скоростьопределяющей стадии реакции. Это может приводить к понижению энергии активации, если в точке пересечения система переходит из высокоспинового основного состояния в низкоспиновое возбужденное. Уменьшение энергии акти-

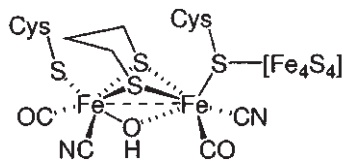
вации связано с изначально более низким барьером низко-спинового механизма. Положение точки пересечения определяется разницей энергии между основным и возбужденным состояниями, а эффективность инверсии спина зависит от спин-орбитальных характеристик реагирующих атомов. Таким образом, точку пересечения можно рассматривать как переключатель между двумя механизмами реакции, действие которого приводит к набору продуктов, образование которого нельзя объяснить ни одним, ни другим механизмом по отдельности.

Применение этой концепции к гидроксигированию алканов под действием цитохрома P-450 подчеркивает сходство свободной частицы FeO^+ и активного центра энзима, однако не учитывает стерические факторы протеинового окружения и электронное влияние порфириновой системы, а также аксиального цистеинового лиганда.

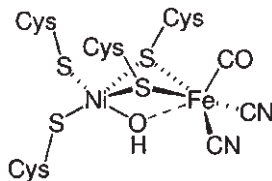


При каталитическом гидроксигировании субстрат РН связан в «кармане» фермента вблизи активного центра порфирина железа при помощи водородных связей и/или гидрофобных взаимодействий (в зависимости от природы субстрата). Таким образом, в этой реакции **не образуются ковалентные σ -связи Fe—C** и отсутствует металлоорганический аспект. Недавнее структурное исследование трех интермедиатов каталитического цикла цитохрома P-450 с помощью РСА подтвердило такую роль комплекса порфирин($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$) и положение субстрата (камфоры) (Schlichting, 2000). В природе с помощью цитохрома P-450 решается проблема СН-активации; было сделано несколько попыток воспроизвести это поведение в искусственных биомиметических системах (Groves, 1979; Bergman, 1995).

Активация связи Н—Н также может происходить в живых организмах под действием **гидрогеназ**, содержащих в качестве активных центров кластеры железа ($[\text{FeFe}]\text{H}_2$ -азы) или, чаще, смешанные кластеры железа и никеля ($[\text{FeNi}]\text{H}_2$ -азы). В качестве примера можно привести активные центры сульфат-восстанавливающих бактерий:



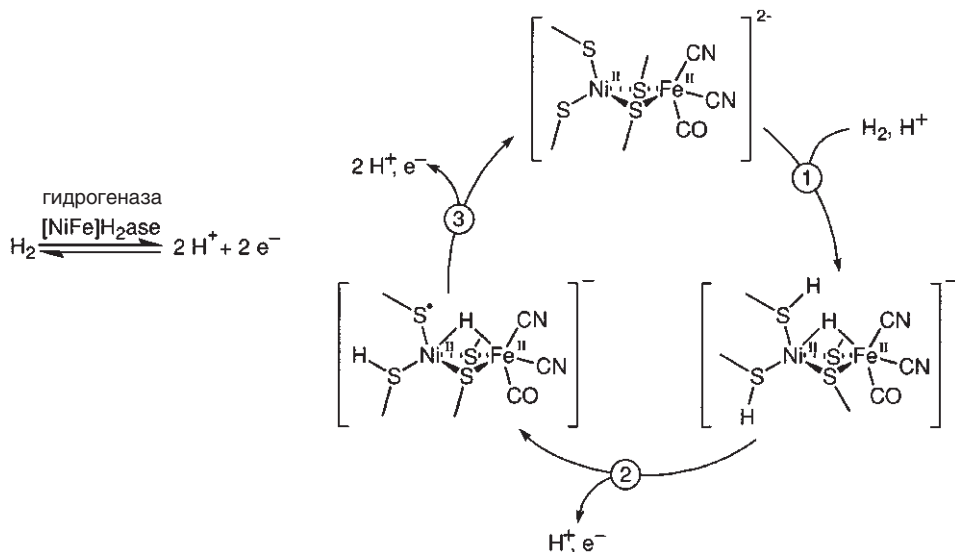
Desulfovibrio desulfuricans
(Fontecilla-Camps, 2001)



Desulfovibrio gigas
(Fontecilla-Camps, 1996)

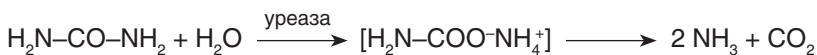
Среди других функций гидрогеназ можно отметить фиксацию азота, метаногенез, ацетогенез и фотосинтез — в них катализируется как образование, так и поглощение водорода. Двухатомные лиганды при железе — CO и CN, которые не удалось различить при помощи кристаллографических методов, были идентифицированы методом ИК-спектроскопии (Albracht, 1997). Характеристические области ИК-спектра ($1800 < \nu < 2200 \text{ см}^{-1}$) $[\text{FeNi}]\text{H}_2$ -азы бактерий *D. gigas* и модельного комплекса $[\text{CpFe}(\text{CN})_2(\text{CO})]^-$ практически совпадают (Darensbourg, 2000)!

Предлагаемый механизм, несомненно, должен объяснять необходимость наличия лигандов CN^- и CO , столь нетипичных для биологических систем (с. 330). Поскольку такие σ -донорные/ π -акцепторные лиганды стабилизируют низкие степени окисления металлов, они благоприятствуют образованию гидридов $\text{M}-\text{H}$. Это приводит к предположению о гетеролитическом расщеплении водорода (показано в упрощенной форме на схеме), при котором гидрид H^- образует мостик между центрами Fe^{II} и Ni^{II} , а H^+ протонирует цистеиновый лиганд (Guigliarelli, 1997):

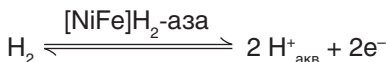


Существуют серьезные аргументы в пользу участия σ -связей $\text{Ni}-\text{C}$ в биологических процессах. Никель был найден в составе шести ферментов, которые катализируют следующие реакции (Halcrow, 1998):

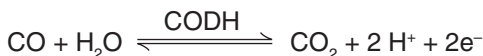
- Уреаза



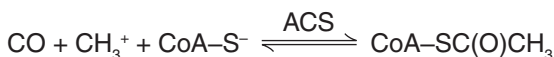
- Гидрогеназа



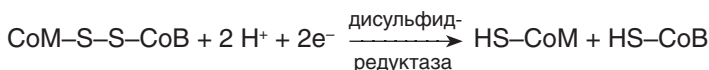
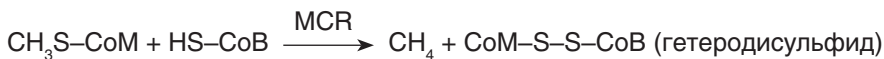
- CO-дегидрогеназа



- Ацетил-коэнзим А-синтетаза



- Метил-коэнзим М-редуктаза



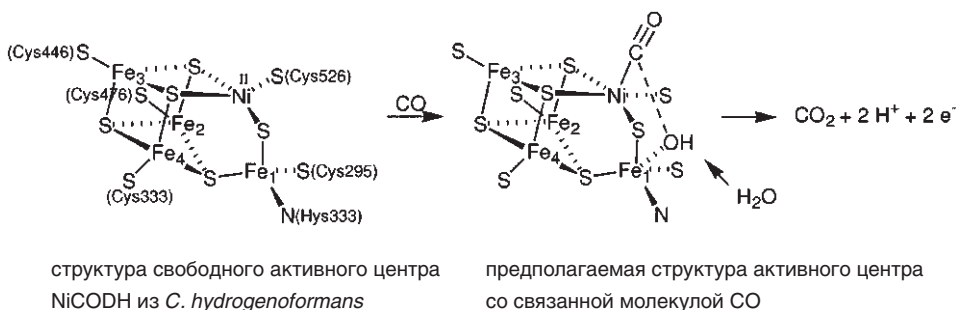
- Супероксид-дисмутаза



В составе уреаз Ni^{2+} редокс-инертен и функционирует только как кислота Льюиса. Напротив, в работе остальных ферментов степень окисления никеля предположительно изменяется. Ферменты CODH и ACS, как будет показано далее, действуют в tandem большого энзимного комплекса. Металлоорганический аспект — участие интермедиатов со связями Ni—C — предполагается для ферментов CODH/ACS и MCR.

Фермент **NiCODH** выполняет несколько функций в анаэробных микроорганизмах. Например, он катализирует прямое и обратное протекание реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{FeSP}^0 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{FeSP}^{2-}$, благодаря чему железосульфидный белок может выступать в качестве донора или акцептора электронов. Образование CO_2 и H_2 из CO и H_2O можно рассматривать как биологический аналог реакции синтез-газа (Meyer, 2001).

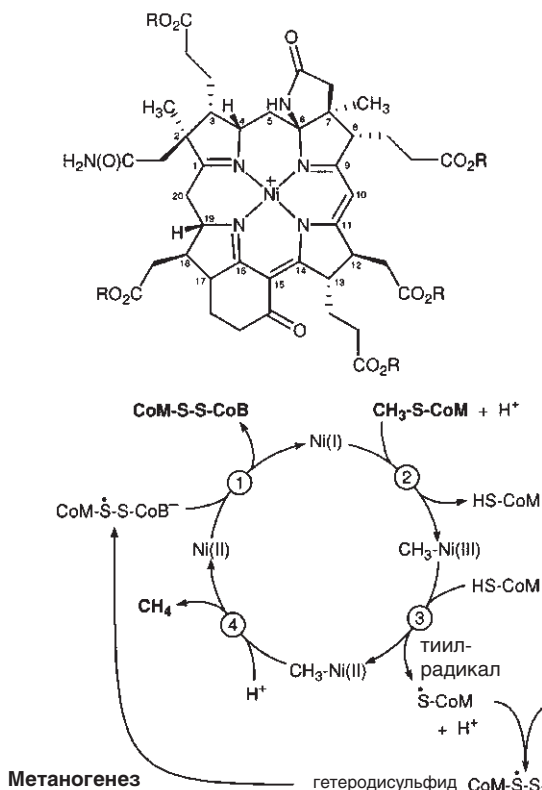
Структура свободного NiCODH из бактерий *C. hydrogenoformans* была изучена с помощью рентгеноструктурного анализа (Dobbek, 2001). Было обнаружено, что активным центром фермента является кластер $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$, который содержит атом $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{d}^8)$ в плоскоквадратном координационном окружении. Предполагается, что Ni присоединяет и затем окисляет молекулу CO при нуклеофильном содействии соседней гидроксильной группы, координированной с атомом Fe_1 (по аналогии с реакциями карбониллов металлов, с. 342):



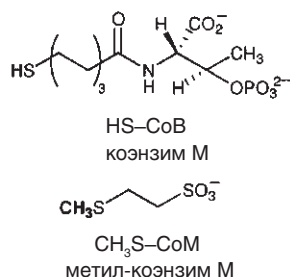
Два электрона, образующиеся при окислении CO, могут быть делокализованы по кластеру $[\text{NiFe}_4\text{S}_5]$ или использованы для восстановления двух протонов до H_2 .

Как было отмечено ранее, CODH/ACS является бифункциональным ферментом, который катализирует восстановление CO_2 до CO и конверсию последнего в ацетил-коэнзим А. Определение структуры CODH/ACS_{MT} выделенного из *Moorella thermoacetica*, позволило представить этот симбиоз в новом свете (Lindahl, 2003). Было показано, что CO, образующийся при катализе CODH,

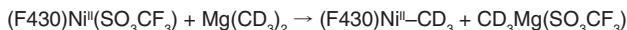
из $\text{CH}_3\text{S}-\text{CoM}$. Последующее протолитическое расщепление связи $\text{Ni}-\text{CH}_3$ дает метан:



Структура фактора F 430 ($\text{R} = \text{H}$) в группе метил-коэнзима М-редуктазы (MCR); в каталитическом цикле эта группа обозначена Ni(I) , Ni(II) и Ni(III)



Такой механизм (Thauer, 1998) находится в соответствии с кристаллической структурой MCR. Возможность связывания метильной группы никелевым центром фактора F 430 была показана в 1991 г. (Jaun, 1991):

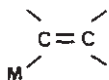


Высокоспиновый (d^8) фрагмент $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{CD}_3$ можно идентифицировать при помощи спектроскопии ЯМР ^2D по характерной ширине линии и сильнопольному контактному сдвигу Ферми ($\delta = -490$ м.д.). Однако необходимо доказать, что такие же частицы образуются в каталитическом цикле F 430 из донора CH_3^- .

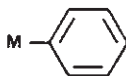
Помимо рассмотренных в этом разделе биологически важных систем со связями $\text{PM}-\text{C}$, а также упомянутых ранее токсичных органических производных Be, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Cd, Hg, **биометаллоорганическая химия** в широком смысле изучает молекулы, которые при введении металлоорганического фрагмента получают ценное биологическое применение. Некоторые из этих соединений встречаются в других разделах книги: металлоорганические биосенсоры (с. 479), метки (с. 227, 340, 350), лекарственные препараты (с. 100, 207, 480, 500).

14 σ-Донорные/π-акцепторные лиганды

14.1. Алкенильные, арильные и алкинильные комплексы переходных металлов



алкенильные (винильные)
комплексы



арильные (фенильные)
комплексы



алкинильные (ацетиленидные)
комплексы

Комплексы, содержащие эти структурные фрагменты, занимают промежуточное положение между соединениями с σ-донорными лигандами (например, алкильными) и большим классом σ-донорных/π-акцепторных комплексов ($L = CO$, фосфины, изоцианиды и т. д.). Хотя алкенильные, алкинильные и арильные лиганды обладают вакантными π^* -орбиталями, которые подходят для взаимодействия с заполненными d-оболочками металла, на практике обратное π-донирование $M \rightarrow C$ играет в этих комплексах второстепенную роль. Одним из свидетельств в пользу такого π-взаимодействия было бы уменьшение длин связей $M-C$ по сравнению с суммой ковалентных радиусов атомов $r_{ков}$. Это сравнение можно провести на примере структурных данных для трех плоскоквадратных комплексов платины:

Комплекс	Pt—C, пм	$r_{ков}(Pt^{II})$	$r_{ков}(C)$
<i>транс</i> -PtCl(CH ₂ Tms)(PPhMe ₂) ₂	208	131	77 (sp ³)
<i>транс</i> -PtCl(CH=CH ₂)(PPhMe ₂) ₂	203	131	74 (sp ²)
<i>транс</i> -PtCl(C≡CPh)(PPhMe ₂) ₂	198	131	69 (sp)

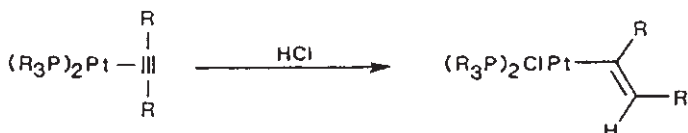
Во всех случаях длина связи Pt—C лишь незначительно меньше суммы ковалентных радиусов Pt^{II} и C (при соответствующей гибридизации; Allen, 1987) и, следовательно, не дает никаких свидетельств в пользу π-взаимодействия между платиной и углеродом. Кроме того, при наличии в винильном и ацетиленидном комплексе значительного обратного донирования $Pt(d_{\pi}) \rightarrow C(p_{\pi}^*)$, можно было бы ожидать удлинения связи C—C, чего на практике не наблюдается (Muir, 1977). Вместе с тем, следует соблюдать разумную осторожность при использовании подобных аргументов, так как длина связи $M-C$ определяется не только ролью π-взаимодействия, но и полярностью. Ситуация также усложняется ввиду того, что компоненты $M(d_{\pi}) \rightarrow C(p_{\pi}^*)$ и $M(d_{\pi})-C(p_{\pi})$ влияют на длину C≡C-связи сходным образом. Кроме того, из экспериментальных данных известно, что длина тройной связи лишь незначительно изменяется при заселении антисвязывающих π^* -орбиталей.

Для объяснения свойств связи металл–ацетиленил также использовались структурные особенности *транс*-эффекта. Однако и в этом случае проблема состоит в невозможности количественно разделить индивидуальные факто-

ры, вызывающие *транс*-эффект: σ - и π -компоненты связи М—С, природу центрального атома металла и влияние электроотрицательности ацетиленидного лиганда (Manna, 1995).

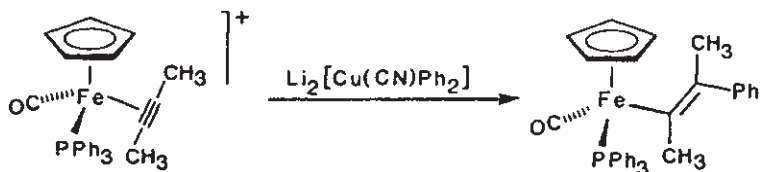
Более чувствительным методом для определения характера связи металл—ацетиленил является анализ частот колебаний $\nu_{C\equiv C}$, поскольку последние изменяются в широких пределах (около 180 см^{-1}) в отличие от расстояний $C\equiv C$. Однако упомянутая выше проблема интерпретации данных сохраняется и в этом случае.

Помимо обычных методов **синтеза**, применяющихся для получения алкильных комплексов (с. 264 и далее), **σ -алкенильные производные переходных металлов** получают окислительным присоединением HX к η^2 -алкиновым комплексам:

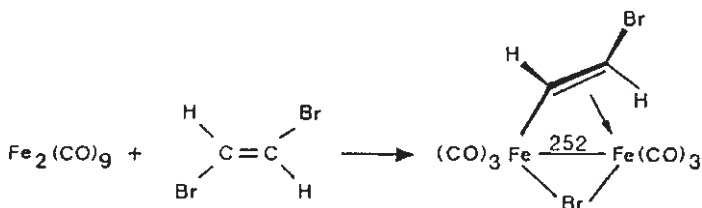


цис-Присоединение водорода к лиганду указывает на предварительную стадию протонирования металла.

σ -Алкенильные комплексы переходных металлов также можно получить нуклеофильным присоединением к катионным η^2 -алкиновым комплексам. ***транс***-Конфигурация винильного комплекса свидетельствует о том, что атака нуклеофила протекает предпочтительно с пространственно незатрудненной «некоординированной» стороны лиганда:



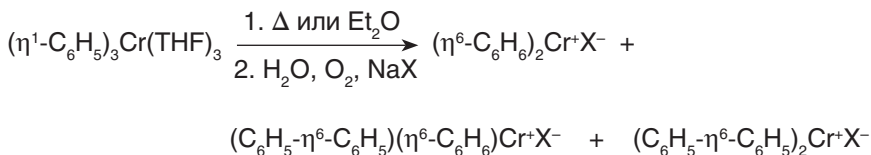
Винильная группа иногда выступает в качестве мостикового бидентатного σ/π -лиганда. В качестве альтернативы можно считать приведенный комплекс продуктом η^3 -координации «феррааллила» вторым атомом железа (Krüger, 1972):



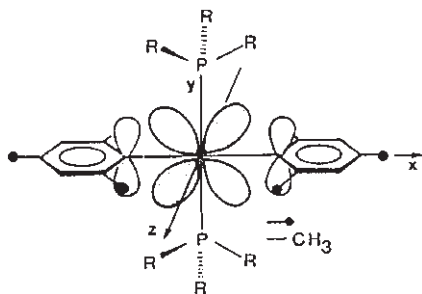
По сравнению с ацетиленидными (алкинильными) производными алкенильные комплексы переходных металлов достаточно редки. Несмотря на это, они играют важную роль в качестве интермедиатов в превращениях алкиновых комплексов (разд. 15.2).

σ -Арильные комплексы переходных металлов лишь немного более стабильны, чем аналогичные алкильные комплексы. В тех случаях, когда возможно прямое

сравнение, показано, что энергия связи $D(M-Ph)$ приблизительно на 10% выше, чем $D(M-Me)$ (Beauchamp, 1990). $TiPh_4$ разлагается выше $0^\circ C$ с образованием $TiPh_2$ и бифенила. В случае хрома образующийся бифенил остается в координационной сфере в виде η^6 -лиганда. Эта $\sigma \rightarrow \pi$ -перегруппировка была первым (хотя и случайным) синтезом бис(η^6 -ареновых) сэндвичевых комплексов (Hein, 1919):

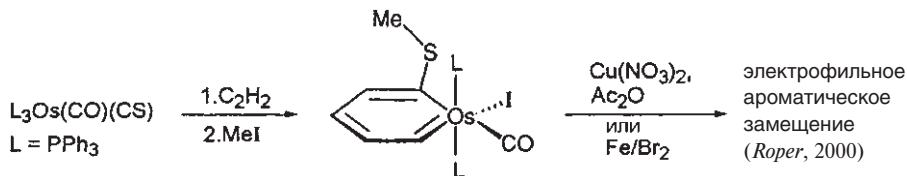


Плоскокватратные комплексы никеля, палладия и платины (Mesityl) $_2M(PR_3)_2$ кинетически стабилизированы.



орто-Метильные группы фиксируют арильные лиганды в конформации, которая обеспечивает оптимальное перекрывание $Pt(d_{xy})$ -арил(π^*), и закрывают центральный атом металла от аксиальной атаки (по оси z). Разложение через β -элиминирование невозможно благодаря наличию заместителей в орто-положениях.

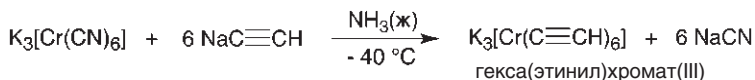
Связь $M-C(sp^2)$ также встречается в **металлабензолах** (арены, в которых одна или несколько CH -групп заменены фрагментами ML_n ; см. разд. 15.5.5). Первый представитель этого класса был синтезирован из тиокарбонильного комплекса осмия и ацетилена (Roper, 1982):



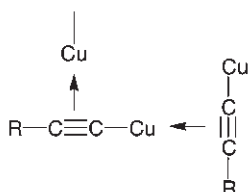
Осабензол заслужил свое название — планарность цикла, выровненные длины связей $C-C$, слабopольное смещение сигналов в спектрах ЯМР 1H и химическое поведение определенно указывают на ароматический характер молекулы.

σ -Алкильные производные переходных металлов можно рассматривать как комплексы с лигандом $HC \equiv C^-$, который изоэлектронен CN^- , CO и N_2 . В частности, стехиометрия, цвет и магнитные свойства алкильных комплексов имеют близкую аналогию с цианидными. Ацетиленид можно также рассматривать как псевдогалоген, учитывая сходное поведение при образовании комплексов и в реакциях осаждения (например, ионов серебра). Поэтому алкильные комплексы переходных металлов иногда рассматривают как часть классической координационной, а не металлоорганической химии (Nast, 1982).

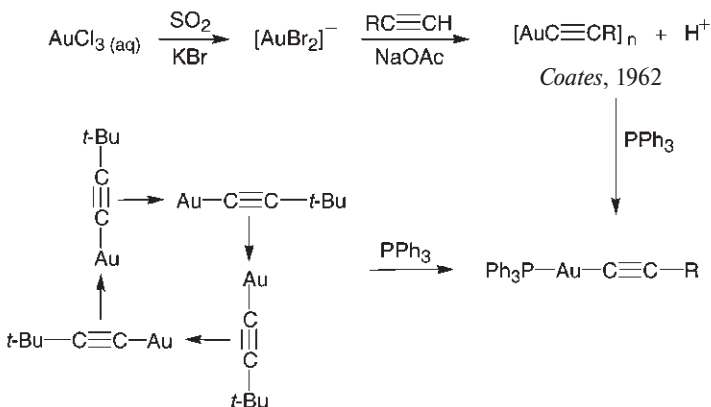
В отличие от нейтральных лигандов CO и RNC анион $R-C\equiv C^-$ обладает сильной основностью, поэтому ацетиленидные комплексы легко подвергаются гидролитическому расщеплению. Для их синтеза необходимо использовать слабокислые растворители, такие как, например, жидкий аммиак:



Ацетиленидные комплексы, как правило, весьма **взрывчатые**; их термическая стабильность уменьшается в ряду $(ArC_2)_n M > (HC_2)_n M > (RC_2)_n M$. Более устойчивыми к гидролизу, но не менее взрывоопасными, чем мономерные алкинильные комплексы, являются полимерные производные Cu^I , Ag^I , Au^I :

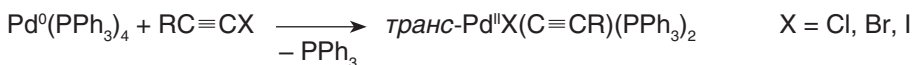


Взаимодействие атома меди с соседними алкинильными лигандами дополняет ее координационное число до 3 (алкин считают η^2 -лигандом).

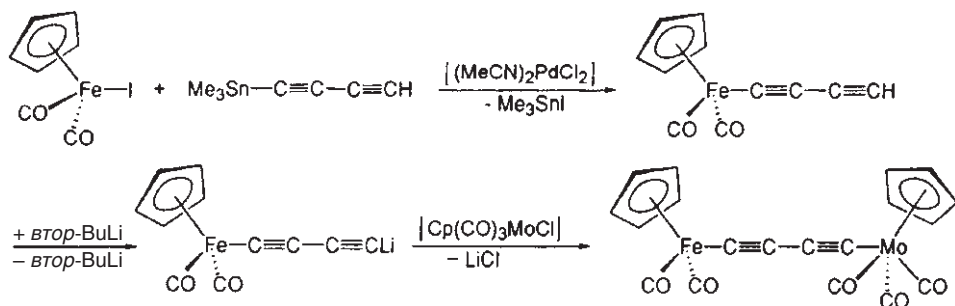


Олигомерные алкинильные производные золота легко деполимеризуются при действии оснований Льюиса, так как координационное число Au^I исключительно редко превышает 2. Слабая связь золото-олефин и сложности синтеза бинарных карбониллов золота свидетельствуют о том, что σ-донорный/π-акцепторный синергизм связи практически не проявляется для такого «позднего» переходного металла, как $Au^I(d^{10})$ (см. с. 245).

Кроме как в бинарных производных $M(C\equiv C-R)_n$ алкинильный лиганд можно также встретить в большом количестве смешанных комплексов. Методы синтеза таких соединений основаны на реакциях окислительного присоединения:



или нуклеофильного замещения:



Биметаллические комплексы с линейными мостиковыми фрагментами $-(\text{C}\equiv\text{C})_n$ — представляют огромный интерес для различных областей химии материалов (см. также с. 318), таких как нелинейная оптика (non-linear optics = NLO, с. 481), направленные (1D) проводники, а также искусственные «собирающие свет» хромофоры. Таким образом, усилия по изучению природы взаимодействия металл–алкинил полностью оправданны.

14.2. Карбеновые комплексы переходных металлов

Соединения, содержащие двойные связи металл–углерод, в общем виде называют карбеновыми комплексами. Обычно их разделяют на два типа: «карбеновые комплексы Фишера», в которых центральный атом металла находится в низкой степени окисления, а карбеновый атом углерода несет гетероатомные заместители (OR, NR_2), и «карбеновые комплексы Шрока», в которых металл имеет высокую степень окисления, а заместителями у карбенового атома являются H или C. Если гетероатомы не связаны непосредственно с карбеновым центром, то такие соединения называют также «алкилиденовыми комплексами». Это разделение, помимо прочего, отражает различную реакционную способность карбеновых комплексов.

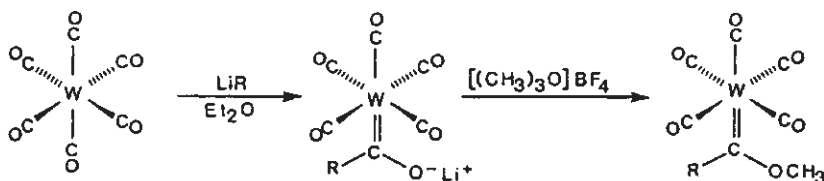
Первый карбеновый комплекс был получен Фишером (*Fischer*) в 1964 г. К настоящему времени этот класс соединений превратился в отдельную важную область металлоорганической химии. Ключевая роль карбеновых комплексов в качестве интермедиатов каталитического метатезиса олефинов (разд.18.10) определяет актуальность этих соединений. Также можно упомянуть важный с точки зрения биохимии синтез дихлоркарбенового комплекса (тетрафенилпорфирин) $\text{Fe}(\text{CCl}_2)(\text{H}_2\text{O})$ из CCl_4 , который можно рассматривать как модельную реакцию расщепления хлоруглеводородов в печени, катализируемого ферментной системой цитохрома P-450 (*Mansuy*, 1978).

Синтез

Существует множество способов получения карбеновых комплексов. Большинство из них можно отнести к одному из двух типов: методы, модифицирующие существующую связь $\text{M}-\text{C}(\text{лиганд})$ (1–4), и методы, в которых карбен

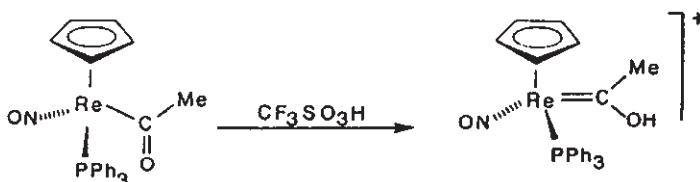
(генерируемый или стабильный) атакует атом металла (5–8). Следующие примеры иллюстрируют типичные реакции синтеза карбеновых комплексов переходных металлов:

1. Присоединение алкиллитиевых реагентов к $M-CO$ (Fischer, 1964)



Результат этой реакции согласуется с квантовохимическими расчетами (Fenske, 1968), которые указывают на увеличение частичного положительного заряда на атоме углерода при координации молекулы CO. Это делает выгодной нуклеофильную атаку.

Вариацией этого метода можно считать протонирование или акилирование нейтральных ацильных комплексов (Gladysz, 1983):

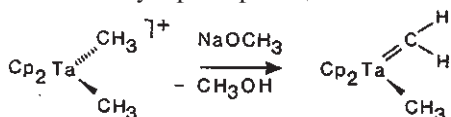


2. Присоединение ROH к изоцианидным комплексам (Chatt, 1969)

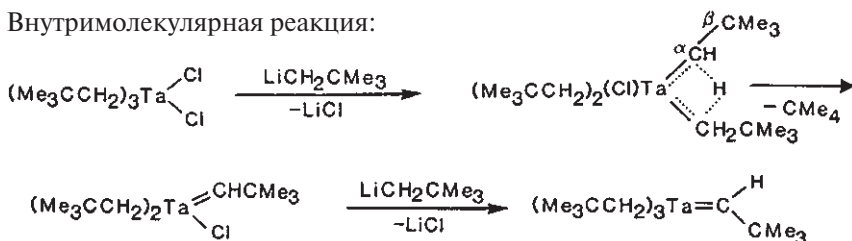


3. α -Депротонирование алкильных комплексов (Schrock, 1975)

Межмолекулярная реакция:



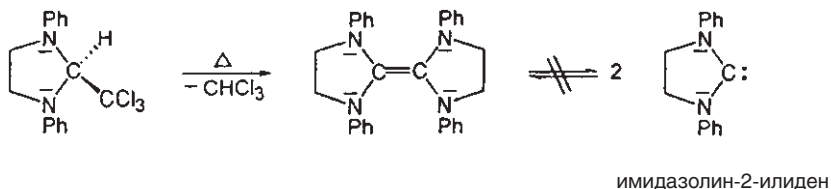
Внутримолекулярная реакция:



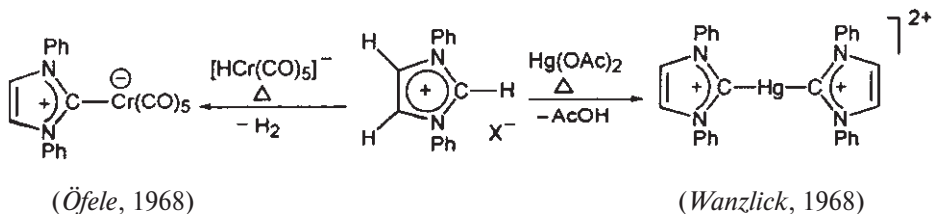
Ванцлик и Ардуэнго: от мечты к реальности

В методе **8a** в качестве реагентов используются свободные карбены и может возникнуть вопрос: в каких условиях и в каком виде такие карбены устойчивы?

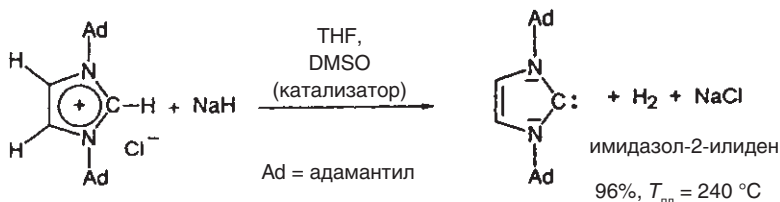
Попытка выделения карбенов в индивидуальном состоянии была предпринята еще Нефом (*Nef*, 1895), однако для успешного осуществления этой идеи потребовалось почти столетие. Основной вклад в эту область сделал Ванцлик (*Wanzlick*, 1962), который предсказал, что нуклеофильные карбены, несущие электронодонорные заместители, должны быть особенно стабильны. Однако синтезированные им электронобогатые алкены, как показали дальнейшие исследования, не проявляли никакой тенденции к диссоциации:



N-гетероциклические карбены предполагалось стабилизировать включением в ароматическую 6-электронную π-систему. Для этого их получали депротонированием ароматических солей имидазолия под действием оснований:



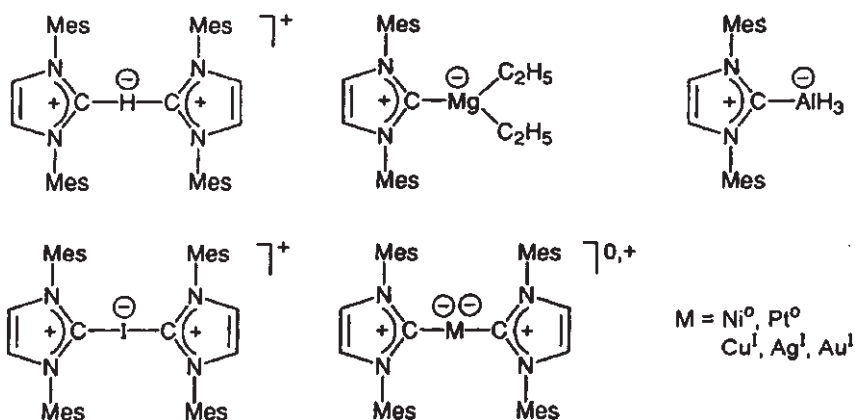
Имидазол-2-илидены, полученные таким путем, так и не были выделены в свободном виде, а лишь в качестве лигандов в продуктах последующих реакций с металлокомплексными фрагментами. Задача была решена в 1991 г., когда ею детально занялся Ардуэнго (*Arduengo*, 1991):



Вскоре после этого открытия стало очевидным, что хотя объемистые адамантильные группы увеличивают кинетическую стабильность, их присутствие необязательно для получения гетероциклических карбенов. Так, например, были синтезированы и выделены 1,3,4,5-тетраметил- и 1,3-димезитильные производные. Необходимость наличия циклической π-системы также была от-

брошена, после того как группе Ардуэнго удалось синтезировать термически устойчивый карбен имидазолин-2-илиденового типа (т. пл. 108 °С; *Arduengo*, 1995). В результате были экспериментально подтверждены исходные предположения Ванцлика.

Термодинамическая стабилизация гетероциклических карбенов обусловлена как σ -, так и π -взаимодействиями: отрицательный индуктивный эффект $-I$ электроотрицательных атомов азота понижает энергию σ -орбитали карбенового атома, на которой находится неподеленная пара электронов. Положительный мезомерный эффект $+M$ (π -взаимодействие электронных пар атомов N с $C(p_z)$ -орбиталью) дополняет оболочку углерода до октета. Все это приводит к значительной разнице между ВЗМО и НСМО и позволяет получить карбен в свободном состоянии. Впоследствии карбены Ардуэнго были использованы для получения аддуктов с большинством элементов периодической системы. Широту охвата можно проиллюстрировать следующими примерами:



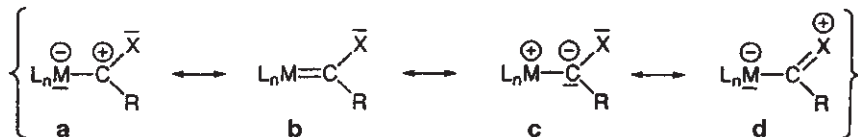
В качестве центрального атома могут выступать как металлы, так и неметаллы. Более того, металлы могут координировать карбены Ардуэнго вне зависимости от их способности к обратному донированию.

Действительно, было показано, что π -акцепторная способность имидазол-2-илиденов весьма низка даже по сравнению с электронодонорными алкилфосфинами. Поэтому взаимодействие M–лиганд в этом случае можно представить одинарной связью с формальным отрицательным зарядом на металлическом фрагменте. Данное выше схематическое представление с 1,3-диазоаллильной сопряженной системой и «изолированной» двойной связью C=C подчеркивает, что стабилизация карбена возникает в основном благодаря соседним π -донорным атомам азота, а ароматичность пятичленного кольца не имеет особого значения.

Таким образом, проблема, исходно относящаяся к органической химии и связанная со стабилизацией реакционноспособного интермедиата, инициировала развитие новой области координационной химии. В настоящее время широко изучается применение комплексов с гетероциклическими карбенами в гомогенном катализе (*Herrmann*, 1997).

Строение и характер связи

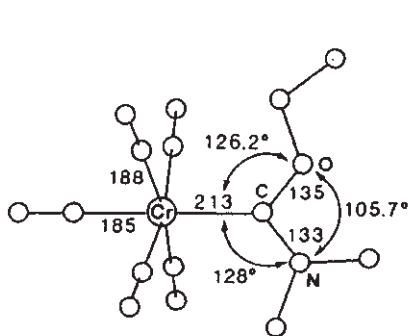
Природу связи металл–карбен можно описать несколькими резонансными структурами:



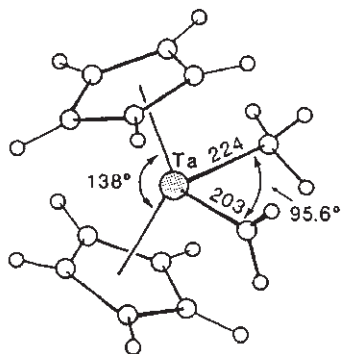
Можно проследить зависимость между структурными, спектральными и химическими свойствами карбеновых комплексов и вкладом различных резонансных структур в основное электронное состояние молекулы. Такой общий анализ правомерен, поскольку делокализованные молекулярные орбитали, полученные из квантовохимических расчетов, можно трансформировать в локализованные орбитали, которые имитируют дискретные $2e2c$ -связи, существующие в представлении химика («структуры валентных связей»; см. *Gordon*, 1991). В классических терминах описания кратной связи $\text{M} \equiv \text{E}$ (с. 249) резонансная структура **a** соответствует σ -связи, а **b** — π -связи. Дальнейший учет π -взаимодействия для гетерокарбенов ($\text{X} = \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{Hal}$) приводит к форме **d**. Структура **c** предполагает повышенную степень окисления атома металла (на 2) и дианионную (а не нейтральную) природу карбенового лиганда.

Рентгенодифракционное исследование различных карбеновых комплексов выявило общие структурные характеристики:

- Тригонально-планарная геометрия карбенового атома углерода указывает на sp^2 -гибридизацию.
- Связь M –карбен значительно короче, чем одинарная связь M –C, но длиннее, чем M –CO в карбонилах металлов, что указывает на важность резонансной структуры **b** $\text{M}(d_{\pi}) \rightarrow \text{C}(p_{\pi})$.
- Связь C –X (X — гетероатом) короче одинарной. Следовательно, необходимо учесть вклад структуры **d** $\text{X}(p_{\pi}) \rightarrow \text{C}(p_{\pi})$.



Структура комплекса $(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{NMe}_2$. Атомы Cr, C, O и N расположены в одной плоскости и фрагмент $\text{O}-\text{C}-\text{N}$ находится в заторможенной конформации по отношению к $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (*Huttner*, 1972).

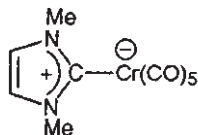


Структура комплекса $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$. На этом примере можно сравнить параметры связей $\text{M}=\text{CH}_2$ и $\text{M}-\text{CH}_3$ в идентичном лигандном окружении (*Schrock*, 1975).

Спектральные характеристики:

ИК/Раман $\text{Cr}(\text{CO})_6$ валентные колебания (Раман): $\nu_{\text{CO}} = 2108 \text{ см}^{-1}$

$(\text{MeO})\text{MeC}=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (CO в *транс*-положении к карбену): $\nu_{\text{CO}} = 1953 \text{ см}^{-1}$



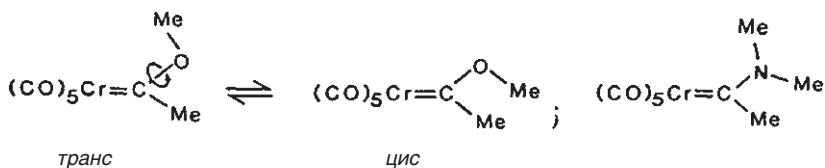
(CO в *транс*-положении к карбену): $\nu_{\text{CO}} = 1927 \text{ см}^{-1}$

Эти данные **ИК-спектров** показывают, что карбен является более слабым π -акцептором и/или более сильный донором, чем CO. Это согласуется с дипольным моментом 4 Д для связи $\text{C}^{\delta+}=\text{Cr}^{\delta-}(\text{CO})$ в $(\text{MeO})\text{MeC}=\text{Cr}(\text{CO})_5$, который указывает на значительный положительный заряд на карбеновом атоме углерода (резонансная структура **a**) и возможность нуклеофильной атаки по этому центру. π -Акцепторная способность гетероциклических карбенов особенно низка (Herrmann, 1997).

ЯМР ^{13}C	δ (м. д.)	реагирует как
$\text{Cr}_2(\text{Me})\text{Ta}=\text{CH}_2$	224	нуклеофил
$(t\text{-BuCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CH}(t\text{-Bu})$	250	нуклеофил
$(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{CH}(\text{NMe}_2)$	246	электрофил
$(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{CPh}(\text{OMe})$	351	электрофил
$(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{CPh}_2$	399	электрофил

Сигналы координированных карбеновых атомов углерода **ЯМР** ^{13}C лежат в широких пределах. Как и сигналы органических карбокатионов, они наблюдаются в слабом поле (ср. Ph_3C^+ $\delta = 212$ м.д., Me_3C^+ $\delta = 336$ м.д.). Соединения $(t\text{-BuCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CH}(t\text{-Bu})$ и $(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{CH}(\text{NMe}_2)$ указывают на невозможность предсказать электрофильную или нуклеофильную реакционную способность на основании данных ЯМР ^{13}C .

Спектры **ЯМР** ^1H предоставляют однозначное доказательство важности резонансных структур с двойным характером связей $\text{M}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{X}$ во фрагменте MCXR :

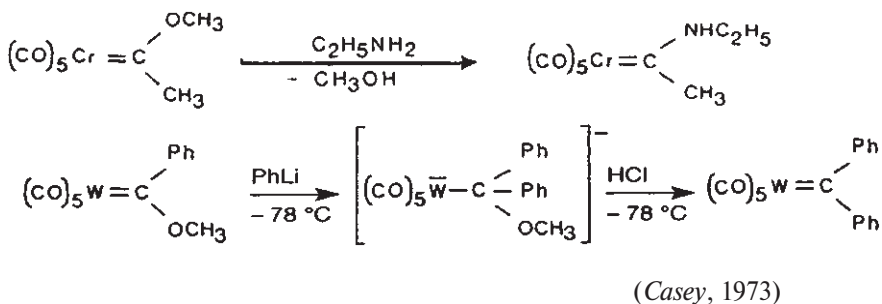


В кристалле метокси(метил)карбеновый комплекс имеет *транс*-конформацию. В растворе же при -40°C наблюдается как *цис*-, так и *транс*-форма (четыре сигнала в спектре ЯМР ^1H). Повышение температуры вызывает коалесценцию сигналов в результате свободного вращения вокруг связи $\text{C}-\text{O}$ ($E_a = 52$ кДж/моль, Kreiter, 1969). В диметиламинном комплексе барьер вращения выше и сигналы трех неэквивалентных метильных групп наблюдаются при комнатной температуре.

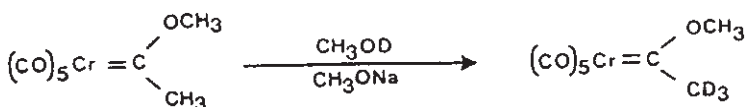
Связь $\text{M}=\text{CR}_2$ особенно жесткая в алкилиденных комплексах Широка, что указывает на ее значительный кратный характер (с. 311). Так, неэквивалентные сигналы метиленовых протонов в спектре ЯМР ^1H $\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{Me}$ не изменяются вплоть до 100°C (разложение), что соответствует активационному барьеру вращения метилена $E_a > 90$ кДж/моль.

Реакции карбеновых комплексов переходных металлов

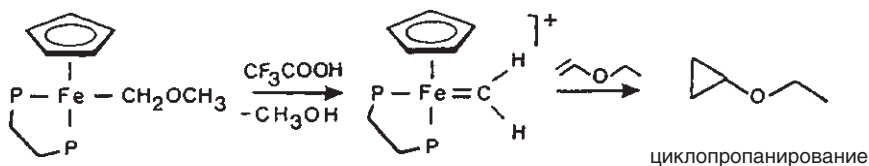
Карбеновые комплексы Фишера, полученные методами 1, 2, 7 и 8, сравнительно инертны, так как вакантная орбиталь карбенового атома углерода связана π-взаимодействием с неподеленной электронной парой гетероатома, а также с d-электронами металла. Несмотря на это, **карбеновый углерод имеет электрофильный характер** (резонансная структура а, с. 307) и реагирует с широким кругом нуклеофилов, например, с аминами и алкиллитиевыми реагентами, образуя другие карбеновые комплексы.



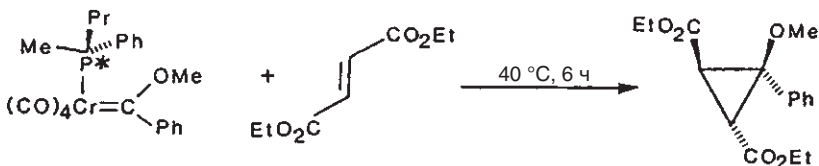
СН-кислотность соседней метильной группы заметно повышена, поскольку карбен может стабилизировать образовавшийся при депротонировании карбанион:



Карбеновые комплексы, как правило, не выступают в качестве источников свободных карбенов. Однако в отдельных случаях их можно использовать в качестве **переносчиков карбенов**. Примером может служить катионный комплекс $[\text{CpFe}(\text{CH}_2)_2\text{L}_2]^+$, который генерируют *in situ* (Brookhart, 1987):

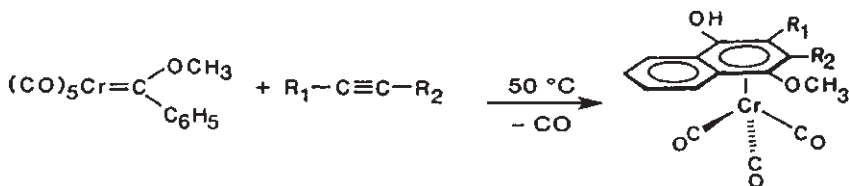


В этом и других случаях переноса карбена участие свободных частиц R_2C маловероятно:



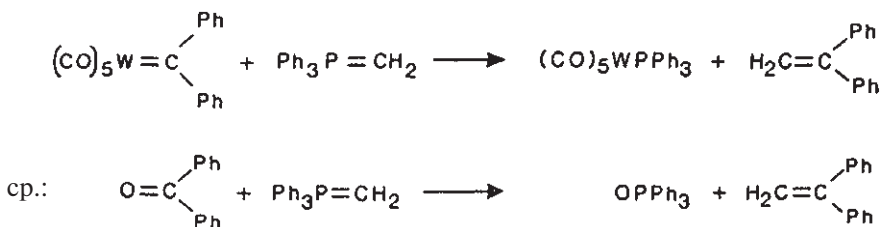
Хиральный карбеновый комплекс реагирует с диэтилфумаратом с переносом хиральности и образованием оптически активного циклопропана (*Fisher*, 1973). Эта реакция, вероятно, происходит через первоначальное отщепление СО-лиганда и координацию олефина на освободившейся координационной вакансии. Внутримолекулярный перенос происходит через металлациклобутановый интермедиат (механизм Шовена, с. 635).

Другим примером использования карбеновых комплексов для С—С-сочетания является их реакция с алкинами. Этот метод использует бифункциональную природу карбонил-карбеновых производных. Пентакарбонил[метокси(фенил)карбен]хром реагирует в мягких условиях с различными алкинами (исключая гетероатомзамещенные), образуя 4-метокси-1-нафтолы, π-координированные с $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (*Dötz*, 1975). Незамещенное кольцо нафтола и фрагмент COMe во втором кольце происходят из карбенового лиганда, тогда как группа ОН образуется из карбонила:

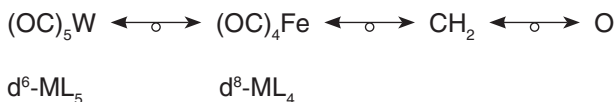


Эта реакция **бензанеллирования**, которую также можно применить и к другим карбонилкарбеновым комплексам, была использована для синтеза некоторых природных соединений, в частности производных витаминов Е и К. Преимуществом метода является исключительная хемо-, регио- и диастереоселективность образования замещенных нафталинов (*Dötz*, 1999).

Как и классические карбонильные соединения, карбеновые комплексы вступают в реакцию Виттига с илидами (*Casey*, 1973):

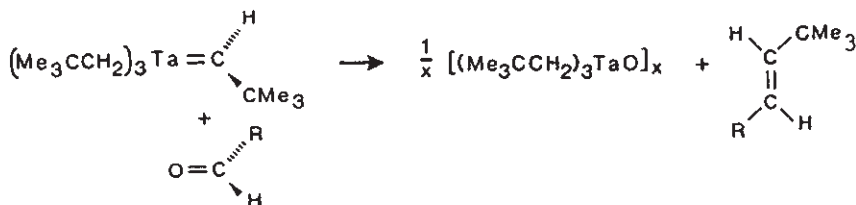


Сходство этих двух реакций можно объяснить на основании следующей изолябальной аналогии (с. 546):

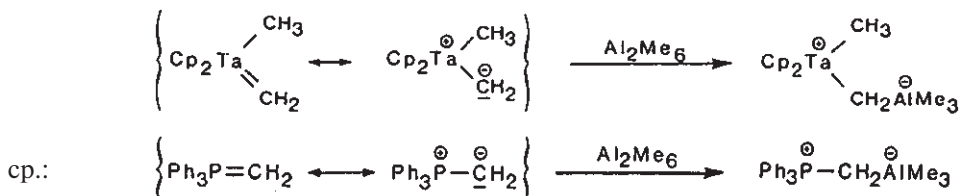


Алкилиденевые комплексы Шрока, синтезированные по методам 3–5, гораздо более реакционноспособны. Как правило, они образованы переходными металлами в высоких степенях окисления и лигандами со слабой или пол-

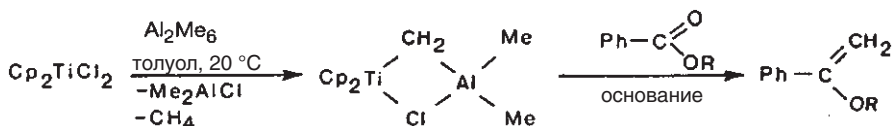
ностью отсутствующей π-акцепторной способностью. В этих соединениях **алкилиденный атом углерода** выступает в качестве **нуклеофила** и присоединяется к электрофилам:



Таким образом, комплексы М-алкилиден реагируют как илиды металлов:

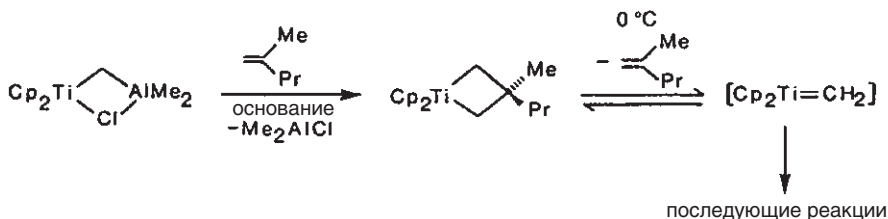


Препаративное использование этой аналогии можно увидеть в **реагенте Теббе** — аналоге реагентов Виттига (*Grubbs*, 1980):



Реальной **частицей, переносящей метиленовую группу**, в этой реакции является алкилиденный комплекс $\text{Cr}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$, образующийся из реагента Теббе при отщеплении Me_2AlCl . Обычные реагенты Виттига не подходят для превращения сложных эфиров в виниловые.

В вариации этого метода применяют металлоциклобутановый интермедиат, генерируемый из реагента Теббе и олефинов в присутствии основания Лююиса (*Grubbs*, 1982):

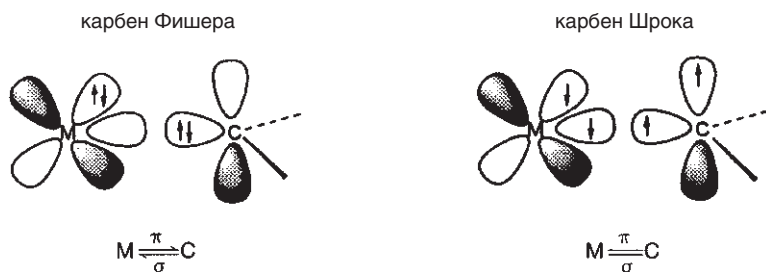


В отличие от Al-содержащего TiClAlCl -реагента с металациклобутановым TiCCS -производным можно работать на воздухе в течение короткого времени и его использование в качестве переносчика CH_2 не требует присутствия оснований.

Распределение нуклеофильного и электрофильного характера между двумя классами карбеновых комплексов выглядит парадоксально. Почему карбены Фишера $L_nM=CXR$ (центральный атом в низкой степени окисления, π -донорный заместитель X) являются электрофилами, а карбены Шрока $L_nM=CR(R')$ (центральный атом в высокой степени окисления, заместители — H или алкил — без π -донорного характера) нуклеофильны? Обзор факторов, определяющих реакционную способность карбеновых комплексов, показывает, что на этот вопрос нельзя дать простого ответа. Следует принимать во внимание не только электронные и стерические характеристики центрального атома металла, но и индуктивные и мезомерные эффекты лигандов L, заместителей R и X, а также суммарный заряд комплекса. Кроме того, изучаемые реакции могут быть как зарядо-, так и орбитально-контролируемыми. В последнем случае частичный отрицательный заряд на карбеновом атоме углерода не обязательно будет приводить к его электрофильной атаке (Roper, 1986).

В качестве простого объяснения можно предположить, что электрофильная природа карбенов Фишера обусловлена комбинацией π -акцепторного эффекта лигандов L на атоме металла и индуктивного эффекта электроотрицательного заместителя X на карбеновом центре. Нуклеофильный характер карбенов Шрока возникает благодаря сильному обратному π -взаимодействию $M \rightarrow C$ (карбен) и отсутствию $-I$ -заместителей.

Общепринятое в настоящее время объяснение, подтвержденное квантово-химическими расчетами, было впервые предложено Холлом (Hall, 1984). Согласно этому объяснению, два класса карбеновых комплексов различаются электронной структурой составляющих фрагментов. Синглетные карбены образуют комплексы Фишера, а триплетные — комплексы Шрока:



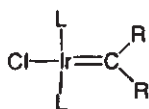
Таким образом, двойная связь $M=C$ в комплексах Фишера представляет собой комбинацию двух дативных взаимодействий, в то время как карбены Шрока образованы двумя ковалентными, в основном неполярными связями. Все факторы, благоприятствующие низкоспиновой конфигурации металла (например, π -акцепторные лиганды, такие как CO), будут смещать структуру в сторону фишеровского типа. σ -Взаимодействие, более сильное по сравнению с обратным π -взаимодействием, приводит к возникновению суммарного положительного заряда на карбеновом атоме углерода. Таким образом, комплексы Фишера имеют электрофильный характер, благодаря доминирующей резонансной структуре **a** (с. 307). Карбены Шрока следует, наоборот, описывать структурой **c**. Действительно, квантовохимические расчеты карбе-

новых комплексов Шрока (*Gordon*, 1991) показывают, что вклад резонансных структур с отрицательным зарядом на атоме углерода составляет около 50%, а остальные формы имеют формально нейтральный атом углерода. Эти результаты подтверждают мнение Шрока о том, что карбеновый лиганд в «его» комплексах следует считать дианионом R_2C^{2-} (что соответствует более высокой степени окисления металла).

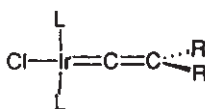
Естественно, что классификация Фишер/Шрок, основанная на природе составляющих фрагментов, затруднена в тех случаях, когда металл одного типа связан с карбеном другого (например, $Cr(OC)_2Mn=CMe_2$ — комбинация Фишер/Шрок). Наилучший выход из этой ситуации — оставить жесткую классификацию и определять характер связи и реакционную способность соединений, взвешивая различные факторы для каждой конкретной структуры.

Винилиденовые, алленилиденовые комплексы переходных металлов и высшие металакумулены

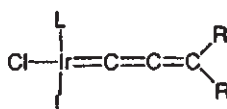
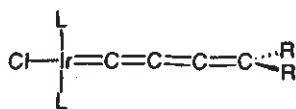
Общей чертой этих соединений является координация переходного металла с ненасыщенным карбеном. В качестве хорошего примера можно привести гомологическую серию комплексов, полученную Вернером (*Werner*, 2000) ($L = ^iPr_3P$):



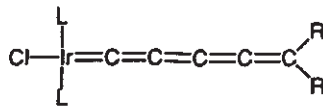
иридий-карбен



иридий-винилиден

иридий-алленилиден
(иридабутатриен)

иридапентатетраен

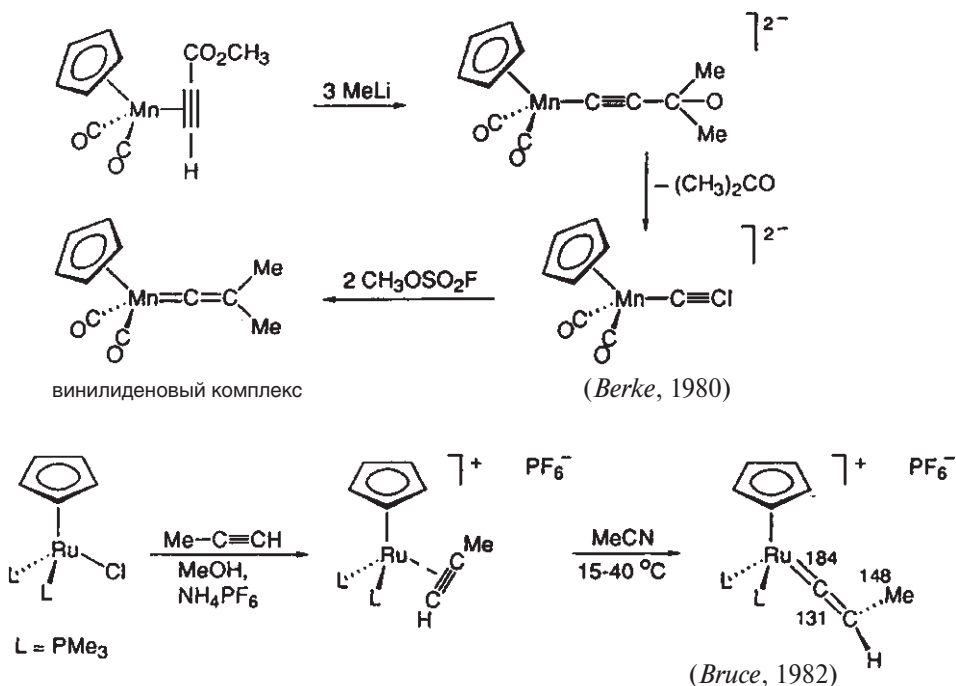


иридагексапентаен

Высоконенасыщенные углеродные цепи в этих молекулах представляют интерес не только для развития синтетических методов, но и для химии материалов. **Винилиден** — таутомерная форма ацетилена, которая в свободном состоянии обладает малой термодинамической стабильностью и исключительно коротким временем жизни ($\tau \approx 10^{-10}$ с):



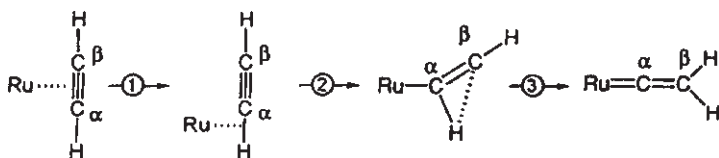
Однако винилидены были известны уже с 1966 г. в качестве лигандов в комплексах переходных металлов, где их свободная электронная пара стабилизирована взаимодействием с центральным атомом. Учитывая таутомерное равновесие, неудивительно, что винилиденовые комплексы переходных металлов синтезируют в основном из алкиновых, как показано на следующих примерах:



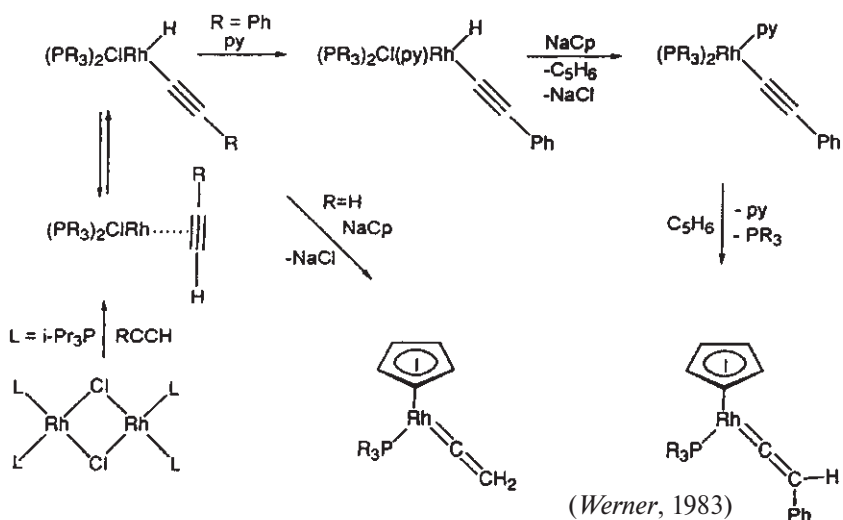
Длина связи $\text{Ru}=\text{C}$ (винилиден) близка к $\text{Ru}=\text{CO}$ в карбонилах рутения и, следовательно, имеет кратный характер. Винилиденный лиганд, таким образом, является превосходным π -акцептором. В то время как для свободных частиц перегруппировка ацетилен→винилиден термодинамически невыгодна, в координационной сфере металла она происходит спонтанно, что представляет значительный интерес с точки зрения изучения механизма. Квантовохимическое исследование возможных путей для реакции



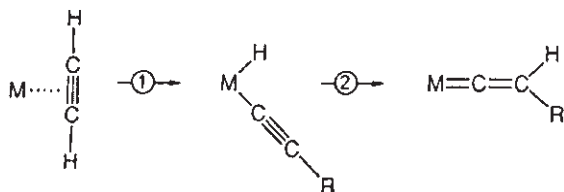
приводит к следующей схеме (Wakatsuki, 1994):



Первый сдвиг ① превращает η^2 -CC-координацию в η^2 -CH. На стадии ② с наиболее высокой энергией активации электронная пара π -связи C—C переходит в связь $\text{Ru}-\text{C}_\alpha$, а также перемещается к атому C_β . На стадии ③ взаимодействие Ru -винилиден стабилизируется π -компонентой $\text{Ru}-\text{C}$, а водород от C_α мигрирует к C_β в виде протона. Степень окисления центрального атома металла $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{d}^6)$ при этом сохраняется в отличие от перегруппировок алкин→винилиден в комплексах $\text{M}^{\text{I}}(\text{d}^8)$:

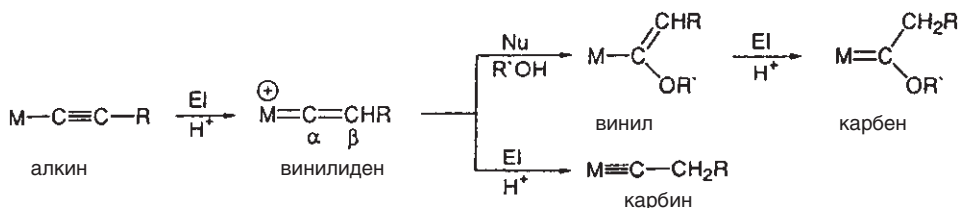


В этой последовательности реакций алкин в координационной сфере родия встречается в трех формах: как η^2 -алкин, как алкинил-гидридный комплекс и как винилиденовый комплекс. Такая последовательность была впервые предложена Антоновой (Antonova, 1977):



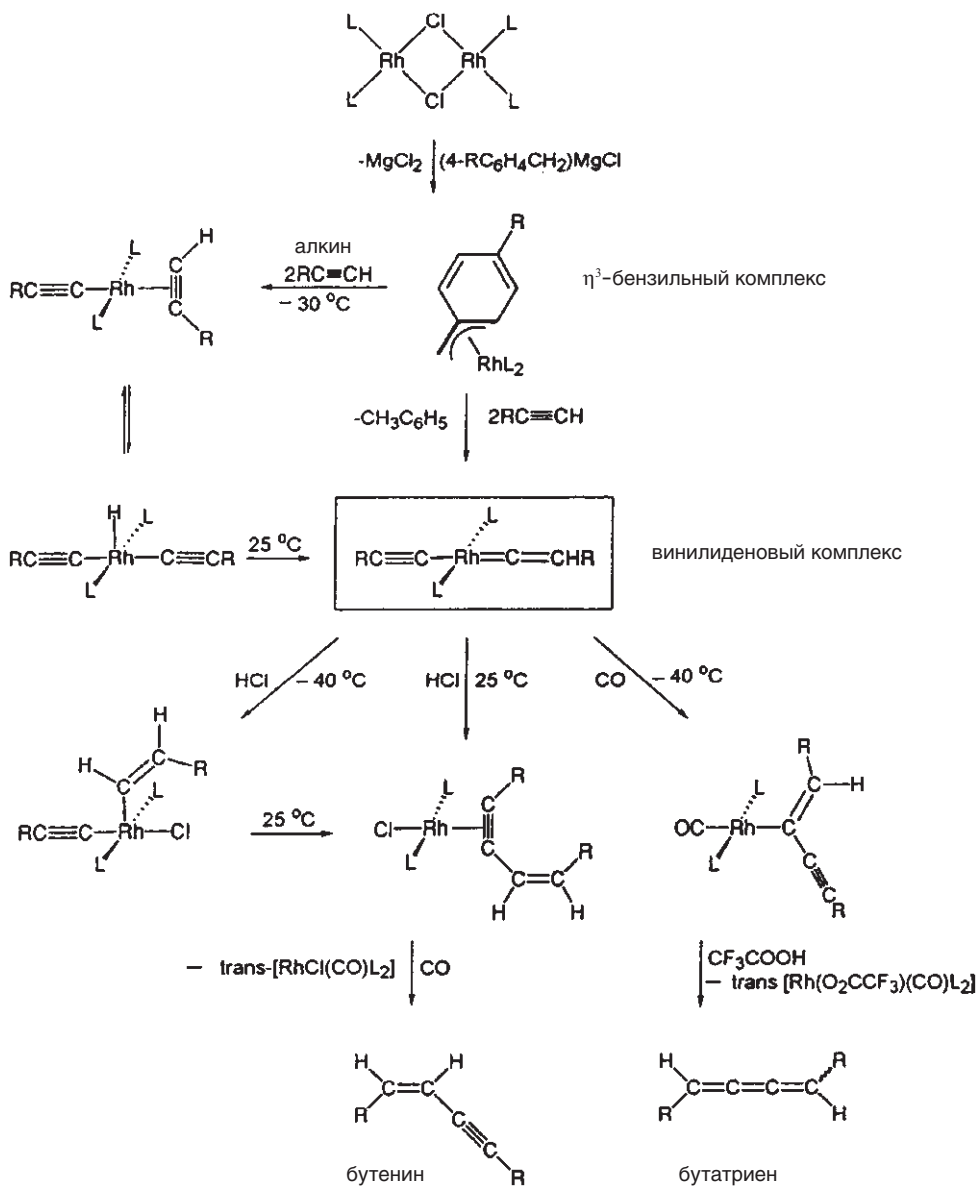
и была также обнаружена для соединений иридия и производных кобальта состава $[P(CH_2CH_2PPh_2)_3CoL]^+$ (Bianchini, 1991). Можно предположить, что вторая стадия ②, которая следует за окислительным присоединением ① $[M^I(d^8) \rightarrow M^{III}(d^6)]$, протекает либо как внутримолекулярный 1,3-Н-сдвиг, либо как бимолекулярный перенос водорода. Квантовохимические расчеты указывают на то, что второй путь имеет меньшую энергию активации (Wakatsuki, 1997).

Винилиденовые комплексы могут вступать в различные **последующие реакции**; здесь мы коснемся только нескольких основных принципов. Ранние квантовохимические расчеты показали, что C_α -атом обеднен электронами, а связь $M=C_\alpha$ и C_β -атом, напротив, имеют высокую электронную плотность (Fenske, 1982). Эти данные объясняют региоселективность электрофильной и нуклеофильной атаки:



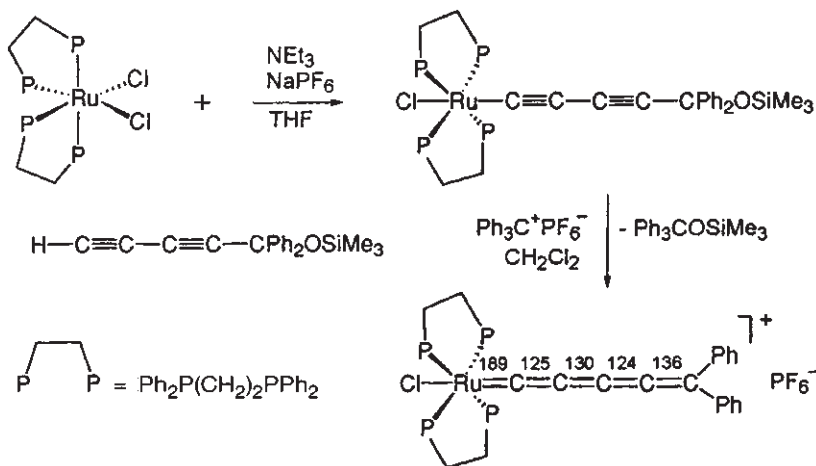
Металл здесь ведет себя как резервуар электронов и ускоряет указанные превращения путем донирования или акцептирования электронной плотности.

Захватывающая область современной металлоорганической химии — катализируемое соединениями родия сочетание фрагментов C_2 , в котором винилиденовые комплексы играют ключевую роль (Werner, 1993). Рациональный подбор условий позволяет селективно димеризовать алкины как в бутенины, так и в бутатриены. Определяющим фактором является последовательность при-
бавления CO и кислоты HX:



Это согласуется со спектральными данными, согласно которым π -акцепторная способность алленилидена ниже, чем винилидена.

«Кумуленовый рекорд» в настоящее время принадлежит координированному пентатетраенилидену, который был впервые синтезирован Дизнёвым (*Dixneuf*, 1994) по методу Селег (*Selegue*, 1982):



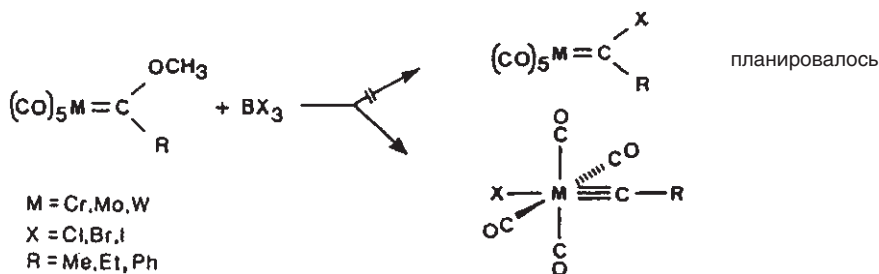
Помимо фундаментального интереса, обусловленного сложностью задачи и возможностью улучшить понимание необычных металлоорганических соединений, синтез более длинных металакумуленов имеет также практическое значение. В частности, соединения типа $\text{L}_n\text{M}=(\text{C}=\text{)}_m\text{C}(\text{NR}_2)_2$ обладают отличными нелинейно-оптическими свойствами (*Fischer*, 1998), причем эффективность генерации второй гармоники увеличивается с количеством звеньев n в металакумуленовой цепи. Краткий обзор нелинейно-оптических свойств металлоорганических соединений дан на с. 481.

14.3. Карбиновые комплексы переходных металлов

Через девять лет после синтеза первого карбенового комплекса со структурным элементом $\text{M}=\text{C}$ был получен карбиновый комплекс с фрагментом $\text{M}\equiv\text{C}$ (*Fischer*, 1973). Хотя различия в этом случае проявляются не так четко, карбиновые комплексы также можно разделить по типу комплексов Фишера и Шрока, с характеристиками, свойственными карбеновым комплексам. С того времени, когда было обнаружено, что соединение $(^t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CMe}$ катализирует метатезис алкинов (разд. 18.10.2), карбиновые комплексы давно переросли стадию исключительно фундаментального интереса. В настоящее время они играют важную роль в процессах органического синтеза и получении металлоорганических кластеров (разд. 16.5).

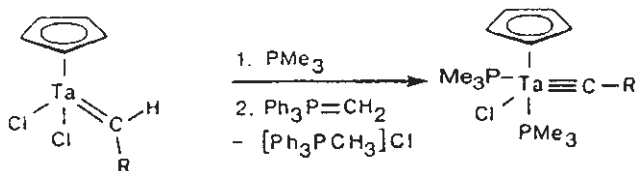
Синтез

1. Первое соединение этого класса было получено случайно (*Fischer, 1973*):

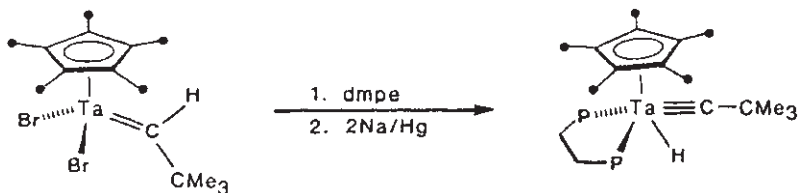


Замещение карбонильного лиганда всегда протекает в *транс*-положении к карбину, что уже указывает на исключительно высокую π -акцепторную способность карбинового лиганда, превышающую даже акцепторную способность CO.

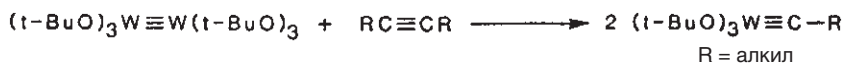
2. Другой метод, который подходит только для соединений ранних переходных металлов в высоких степенях окисления, заключается в α -депротонировании карбенового лиганда (*Schrock*, 1978):



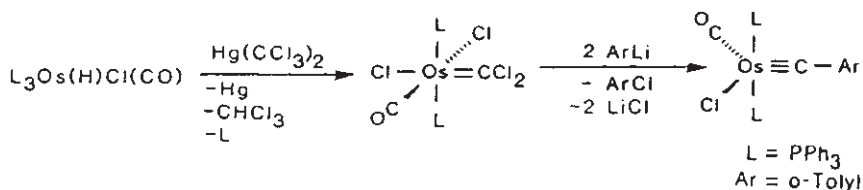
Родственной реакцией является α -элиминирование протона, в котором водород с координированного алкилидена переносится на атом металла (*Schrock*, 1980):



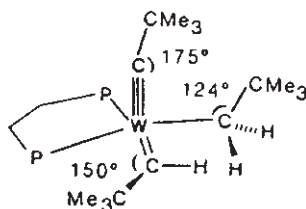
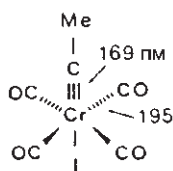
3. Алкилидиновые комплексы можно также получить по реакции метатезиса из гекса(*трет*-бутоксидивольфрама и алкинов в мягких условиях (*Schrock*, 1982):



4. Еще один метод — реакция активного дихлоркарбенового комплекса с органическими соединениями лития (*Roper, 1980*):



Строение и характер связи



Связь $M \equiv C$ (карбин) обычно короче, чем соответствующая связь $M-CO$. Фрагмент $M \equiv C-R$ линейен (незначительные отклонения от 180° , как правило, вызваны эффектами упаковки).

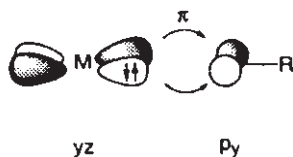
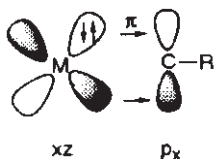
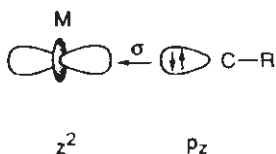
Структурные данные для соединения $(dmpe)W(CH_2CMe_3)(CHCMe_3)(CCMe_3)$ позволяют провести прямое сравнение длин одинарной, двойной и тройной связи $M-C$ (*Churchill, 1979*):

$d(W-\text{алкил}) = 225 \text{ пм}$

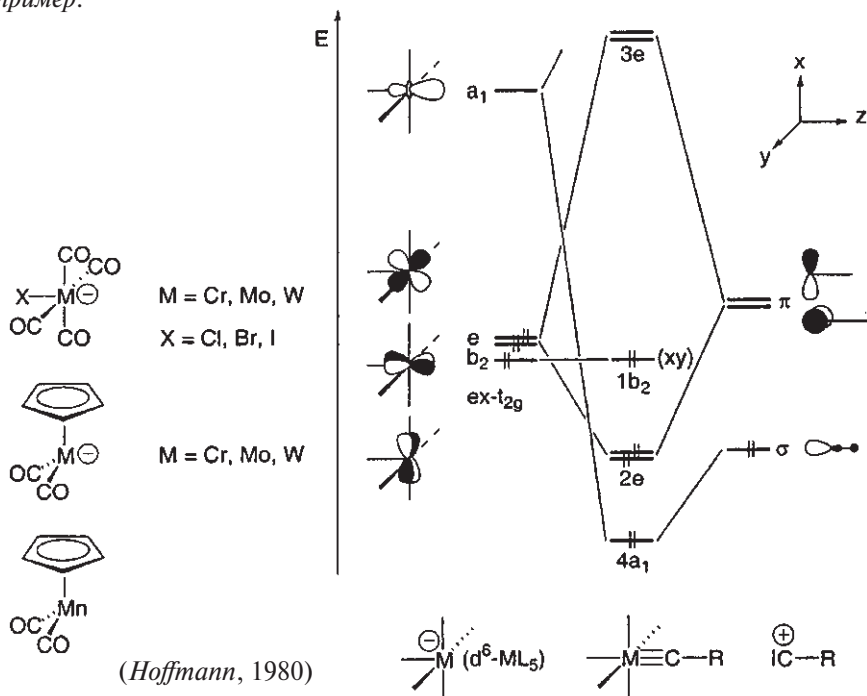
$d(W-\text{алкилиден}) = 194 \text{ пм}$

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

Природа связи металл–карбин наилучшим образом описывается с помощью модели Дьюара–Чатта–Дункансона (ДЧД). Чтобы подчеркнуть сходство с карбеновыми комплексами, мы будем рассматривать карбиновый лиганд как фрагмент RC^+ , а металл — как $L_n M^-$. В основном синглетном состоянии $1\Sigma^+$ частица RC^+ имеет заполненную донорную σ -орбиталь и две вырожденные ортогональные π -акцепторные орбитали, использование которых приводит к образованию тройной связи $L_n M \equiv CR$:



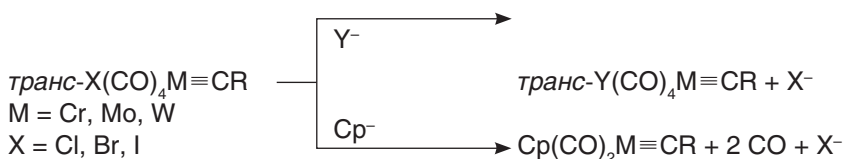
Фрагменты типа $d^6\text{-ML}_5$ часто встречаются в карбиновых комплексах. Например:



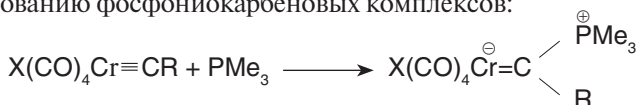
Приведенная качественная диаграмма молекулярных орбиталей (МО) построена на основе **фрагмент-орбитального подхода**, в котором МО комплекса получают комбинацией известных МО соответствующих фрагментов (Hoffmann, 1975). Разделение на частицы L_nM^- и RC^+ ($1\Sigma^+$) выбрано в данном случае из рациональных соображений, чтобы избежать неспаренных электронов и нереалистичного распределения заряда. Выбор частиц L_nM^{3+} и RC^{3-} , больше соответствующий определению карбинов по Шроку, привел бы к идентичным результатам анализа и диаграмме МО. Однако экспериментально карбиновые комплексы Шрока не имеют столь высокого положительного заряда на атоме металла, какое предполагает фрагмент L_nM^{3+} .

В действительности квантовохимические расчеты показывают очень сходное распределение электронной плотности для обоих классов карбиновых комплексов: частичные заряды в комплексе соответствуют схеме $\text{L}_n\text{M}^{\delta+}\equiv\text{C}^{\delta-}\text{R}$, причем полярность связи в комплексах Шрока даже ниже, чем в комплексах Фишера. В связи с этим для карбинов Шрока была предложена модель, основанная на нейтральном высокоспиновом ($4\Sigma^-$) лиганде $\text{R}-\text{C}$ (см. также модель для аналогичных карбеновых комплексов, с. 312, Frenking, 1998). Его взаимодействие с фрагментом L_nM (в квартетном спиновом состоянии) приводит к образованию практически неполярной ковалентной тройной связи $\text{M}\equiv\text{C}$.

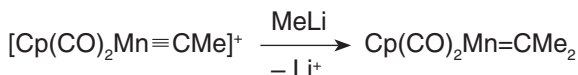
Карбиновые комплексы вступают в множество различных реакций, и здесь мы ограничимся лишь несколькими примерами. Сильный *транс*-эффект карбина облегчает *реакции замещения*. В случае, если нуклеофилом является анион Cr^- , происходит элиминирование CO лиганда:



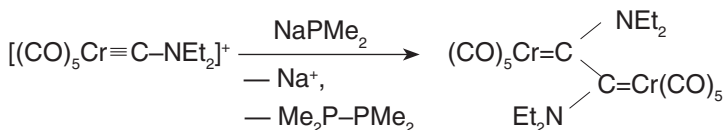
Нуклеофильная атака карбинового атома углерода протекает особенно легко. Это можно проиллюстрировать реакцией с фосфинами, которая приводит к образованию фосфониокарбеновых комплексов:



Электрофильность катионных карбиновых комплексов, разумеется, еще выше:



Однако следует учесть возможность восстановительной димеризации:

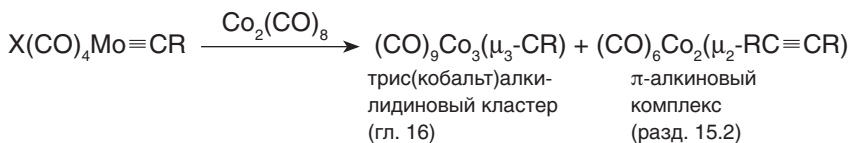


В этом случае электрофильность карбинового атома углерода ослаблена за счет +*M*-эффекта аминогруппы.

Под действием основания реакция *C-C-сочетания* может приводить к производным кетена:

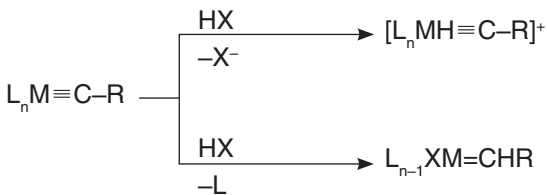


Здесь уместно ответить на вопрос о возможности межмолекулярного *переноса карбинового лиганда*. На настоящий момент известно лишь несколько подобных примеров:



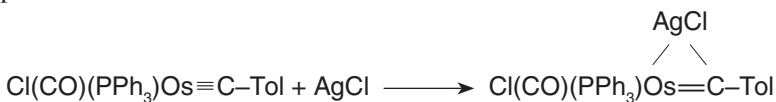
Как видно, в результате приведенных выше превращений исчезает кратная связь металл–углерод. В частности, μ_3 -алкилидиновый фрагмент в кластере связан со всеми тремя металлами при помощи одинарных связей.

Электрофильное присоединение к тройным связям $M\equiv\text{C}$ также известно. Однако уже в случае простейшего электрофила — протона — оно осложнено возможностью образования двух продуктов. Гидрид-карбиновый комплекс образуется в орбитально-контролируемой реакции, а карбеновый катион — в зарядово-контролируемой:



Оба пути наблюдаются экспериментально.

Если вместо протона роль электрофила играет металл, образуются полиядерные комплексы:



Этот принцип был использован в лаборатории Стоуна (*Stone*) в качестве одного из немногих рациональных методов синтеза кластеров (разд. 16.5).

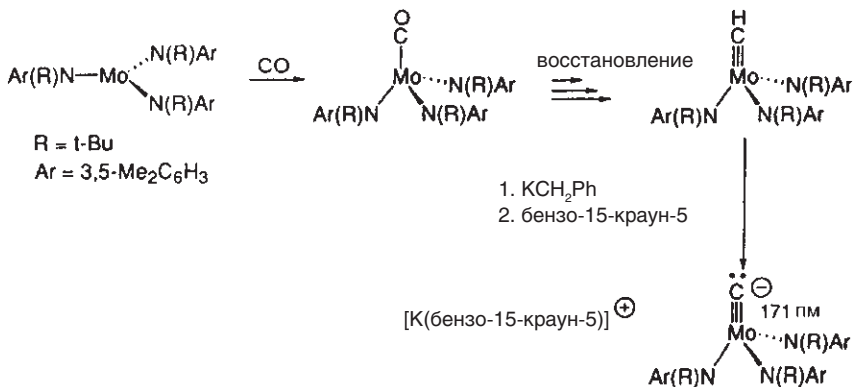
Представленная палитра реакций показывает, что тройная связь $M\equiv C$ в карбиновых комплексах ведет себя исключительно разнообразно в последующих превращениях (детали см. в обзоре *Kreissl*, 1988). Важная роль карбиновых комплексов в реакциях метатезиса алкинов описана в разд. 18.10.2.

Комплекс переходный металл–карбид:

С⁻ как предельный случай металлоорганического лиганда

Карбидные комплексы, в которых атом углерода имеет координационное число 2 или больше, известны достаточно хорошо. В карбонил-карбидных кластерах переходных металлов углерод даже имеет тенденцию к пента- и гексакоординационным состояниям CM_5 и CM_6 (с. 243). Обратную ситуацию — углерод в роли терминального лиганда с КЧ 1 — удалось реализовать лишь недавно (Cummins, 1997).

Выбор подходящей системы построен на изoeлектронной аналогии карбида C^- и атома азота. Согласно этому подходу стабильный комплекс с терминальным нитридом является моделью для целевого карбидного соединения. Так, анион $(\text{Ar}(\text{R})\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{C}^-$ был получен по аналогии с $(\text{Ar}(\text{R})\text{N})_3\text{Mo}\equiv\text{N}$:



Таким образом, незамещенный лиганд — атом углерода — генерируется депротонированием карбинового комплекса. На этом мы заканчиваем наш обзор кратных связей переходный металл—углерод.

14.4. Карбонилы металлов

Карбонилы переходных металлов — один из наиболее давно известных классов металлоорганических соединений. Обычно они являются исходными реагентами для синтеза других комплексов металлов в низких степенях окисления, особенно — кластеров (гл. 16). СО может не только замещаться на многочисленные другие лиганды (основания Льюиса, олефины, арены), но и повышать устойчивость молекул к окислению или термическому разложению. Производные карбонилы металлов играют важную роль интермедиатов реакций гомогенного катализа (гл. 17). Карбонилы также являются удобными зондами для определения пространственной и электронной структуры металлоорганических производных спектроскопическими методами.

Нейтральные бинарные карбонилы металлов

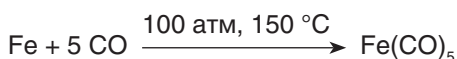
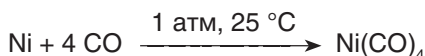
4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	V(CO) ₆	Cr(CO) ₆	Mn ₂ (CO) ₁₀	Fe(CO) ₅ Fe ₂ (CO) ₉ Fe ₃ (CO) ₁₂	Co ₂ (CO) ₈ Co ₄ (CO) ₁₂ Co ₆ (CO) ₁₆	Ni(CO) ₄	Cu
Zr	Nb	Mo(CO) ₆	Tc ₂ (CO) ₁₀ Tc ₃ (CO) ₁₂	Ru(CO) ₅ Ru ₃ (CO) ₁₂	Rh ₂ (CO) ₈ Rh ₄ (CO) ₁₂ Rh ₆ (CO) ₁₆	Pd	Ag
Hf	Ta	W(CO) ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	Os(CO) ₅ Os ₃ (CO) ₁₂ Os ₆ (CO)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

Нейтральные бинарные карбонилы Pd, Pt, Cu, Ag и Au были зафиксированы только в инертной матрице при низкой температуре (*Ozin*, 1976).

Катионные карбонильные комплексы особенно характерны для поздних переходных металлов (группы 9–12 Периодической системы). Примеры таких соединений были уже представлены как «неклассические карбонилы Cu^I, Ag^I, Au^I» (с. 245). Анионные карбонильные комплексы распространены среди всех d-элементов (подробнее см. разд. 14.4.5).

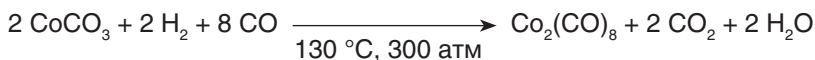
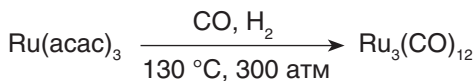
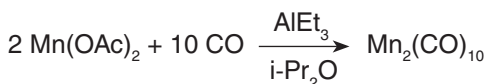
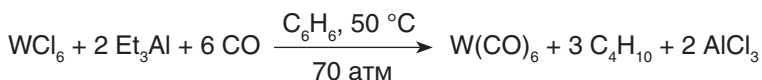
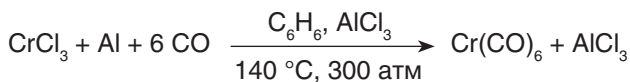
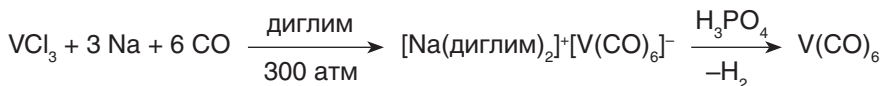
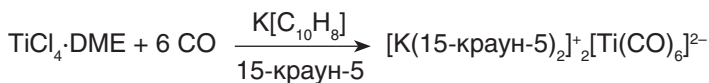
14.4.1. Синтез, строение и свойства

1. Металл + СО

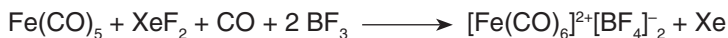
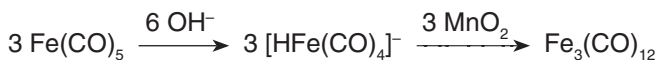
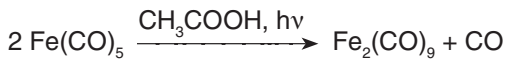


Чистое железо (без оксидной пленки) реагирует с СО при комнатной температуре и давлении 1 бар СО.

2. Соединение металла + восстановитель + CO



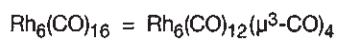
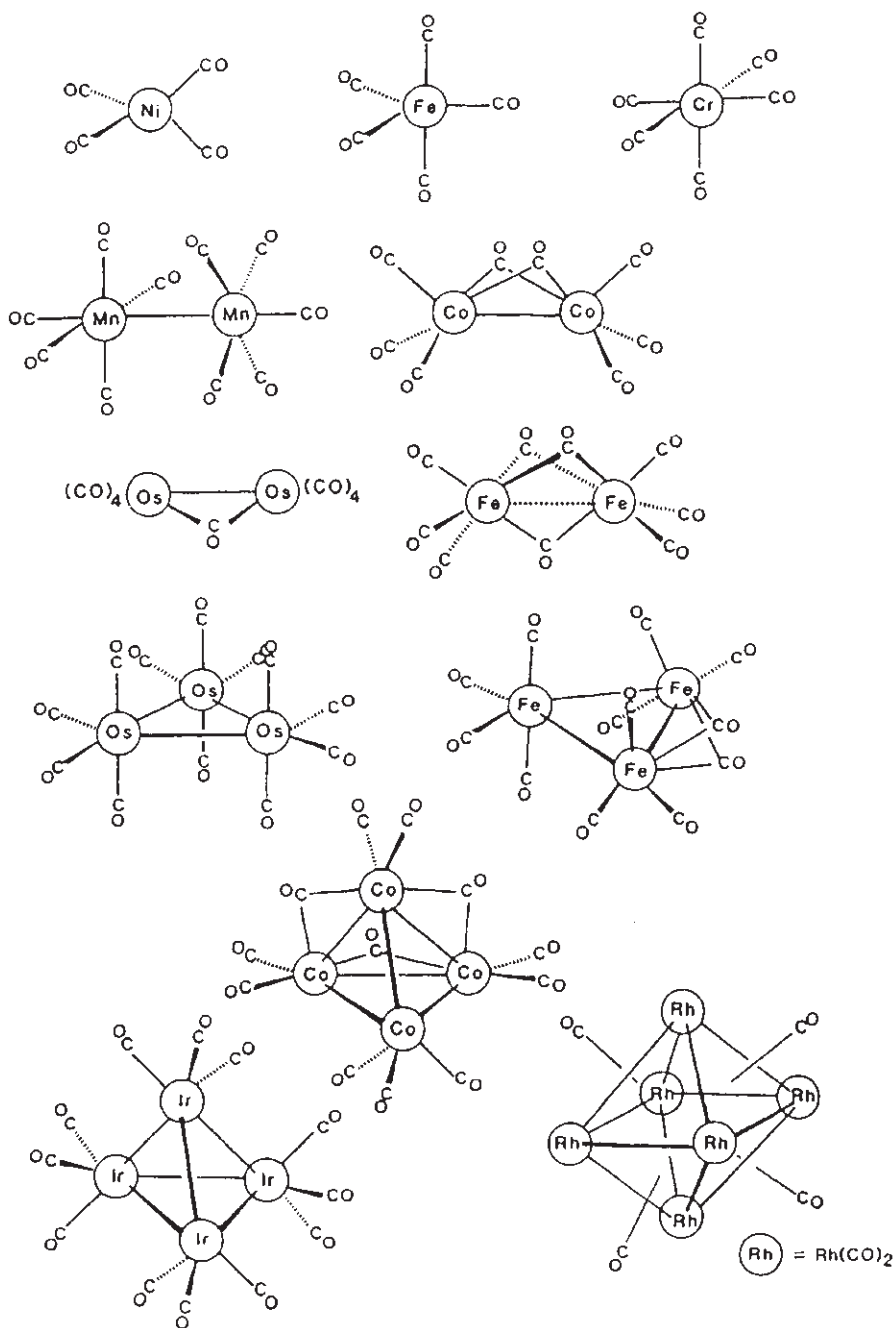
3. Другие методы



Физические свойства некоторых карбониллов металлов

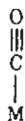
Соединение	Цвет	Т. пл., °C	Симметрия	ν_{CO} (ИК), см ⁻¹	Примечание
V(CO) ₆	зеленовато-черный	70 (разл.)	O_h	1976	парамагнитный, S = 1/2
Cr(CO) ₆	бесцветный	130 (разл.)	O_h	2000	$d(\text{Cr}-\text{C}) = 192 \text{ пм}$ $\Delta_o = 32\,200 \text{ см}^{-1}$
Mo(CO) ₆	бесцветный	субл.	O_h	2004	$d(\text{Mo}-\text{C}) = 206 \text{ пм}$ $\Delta_o = 32\,150 \text{ см}^{-1}$
W(CO) ₆	бесцветный	субл.	O_h	1998	$d(\text{W}-\text{C}) = 207 \text{ пм}$ $\Delta_o = 32\,200 \text{ см}^{-1}$
Mn ₂ (CO) ₁₀	желтый	154	D_{4d}	2044 (ср) 2013 (с) 1983 (ср)	$d(\text{Mn}-\text{Mn}) = 293 \text{ пм}$
Tc ₂ (CO) ₁₀	бесцветный	177	D_{4d}	2065 (ср) 2017 (с) 1984 (ср)	
Re ₂ (CO) ₁₀	бесцветный	177	D_{4d}	2070 (ср) 2014 (с) 1976 (ср)	
Fe(CO) ₅	желтый	-20	D_{3h}	2034 (с) 2013 (о.с)	т. кип. 103 °C, высоко токсичен $d(\text{Fe}-\text{C}_{\text{акс}}) = 181 \text{ пм}$ $d(\text{Fe}-\text{C}_{\text{экс}}) = 183 \text{ пм}$
Ru(CO) ₅	бесцветный	-22	D_{3h}	2035 (с) 1999 (о.с)	нестабилен, образует Ru ₃ (CO) ₁₂
Os(CO) ₅	бесцветный	-15	D_{3h}	2034 (с) 1991 (о.с)	чрезвычайно нестабилен, образует Os ₃ (CO) ₁₂
Fe ₂ (CO) ₉	золотисто-желтый	разл.	D_{3h}	2082 (ср) 2019 (ср) 1829 (с)	$d(\text{Fe}-\text{Fe}) = 246 \text{ пм}$
Co ₂ (CO) ₈	оранжево-красный	51 (разл.)	C_{2v} (кристалл) D_{3h} (раствор)	2112 2107 2071 2069 2059 2042 2044 2031 2031 2023 2001 1991 1886 1857	$d(\text{Co}-\text{Co}) = 254 \text{ пм}$
Ni(CO) ₄	бесцветный	-25	T_d	2057	т. кип. 34 °C, высоко токсичен $d(\text{Ni}-\text{C}) = 184 \text{ пм}$ легко разлагается на Ni и CO

Структуры бинарных карбонилы металлов

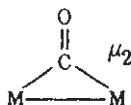


14.4.2. Мостиковая координация карбонилов

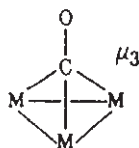
Ниже приведены три принципиально различных типа координации лиганда CO:



терминальный

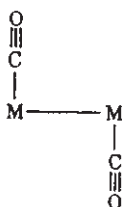
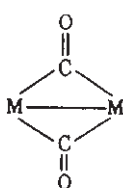


мостиковый
между двумя атомами
металлов

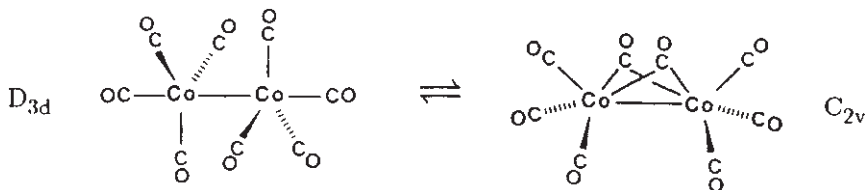


мостиковый
между тремя атомами
металлов

Мостиковые карбонилы — явление достаточно распространенное, особенно в полиядерных кластерах. Они практически всегда сочетаются со связью металл—металл:



Мостиковые CO-группы часто встречаются парами и могут участвовать в динамическом равновесии с терминальной формой. Например, окта(карбонил)дикоальт в растворе представлен как минимум двумя структурными изомерами:

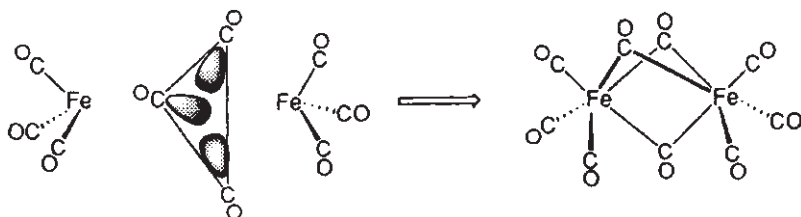


4d- и 5d-металлы предпочитают терминальную координацию (ср. структуры $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$). Вероятно, из-за большого атомного радиуса длина связи M—M становится несовместима с углом M—C—M при мостиковом CO.

Вопрос о существовании **связей металл—металл** в полиядерных комплексах с мостиковыми карбонильными лигандами весьма непрост из-за невозможности детально анализировать три стандартных критерия, по которым судят о наличии прямого взаимодействия M—M (правило 18 ВЭ, длина связи, магнетизм). Правило 18 ВЭ не дает никакой информации о типе связи, расстояние

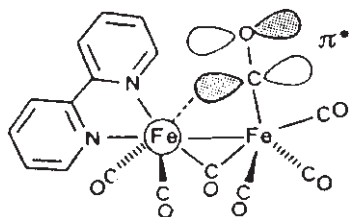
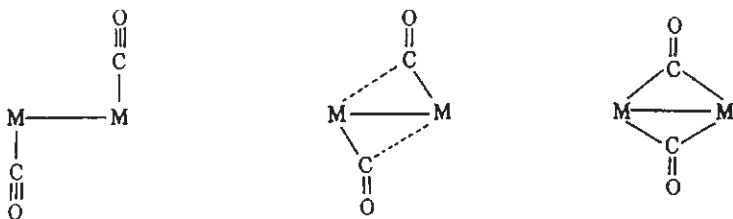
M—M сравнивают со значением в металлической решетке, т. е. с нековалентным взаимодействием, и, наконец, диамагнитность соединения, построенного из нескольких парамагнитных фрагментов, может быть обусловлена антиферромагнетизмом (согласованностью спинов). Таким образом, дальнейшая оценка требует проведения квантовохимических расчетов, которые дают информацию о количестве связывающих и антисвязывающих орбиталей и заселенности перекрывания (overlap population) для интересующей нас пары атомов M...M. Исключительно детальное исследование такого рода было проведено для нона(карбонил)дизелеза (в статье *Schaefer III*, 1998 можно найти ссылки на историю этого вопроса). Согласно его результатам, наличие прямой связи Fe—Fe в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ исключено, а димерная структура комплекса определяется взаимодействием $\text{Fe}-(\mu\text{-CO})_3\text{-Fe}$.

Формально, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ можно представить в виде двух фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и мостика $(\mu\text{-CO})_3$:



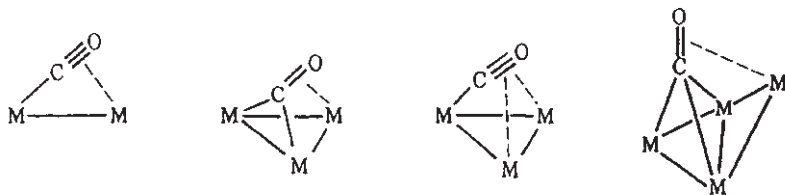
Согласно расчетам взаимодействие двух свободных фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_3$ слабо антисвязывающее, т. е. заселенность связи Fe—Fe отрицательная. Только взаимодействие $\text{Fe}(\text{CO})_3$ с $(\mu\text{-CO})_3$ образует связь. Линейная комбинация неподеленных электронных пар углеродов CO играет роль донора по отношению к акцепторным орбиталям $\text{Fe}(\text{CO})_3$, а сочетание трех π^* -орбиталей CO выполняет соответственно роль акцептора. Таким образом, прямое взаимодействие Fe—Fe не требуется и более того, даже вредит образованию комплекса (*Baerends*, 1991).

Кроме симметричных мостиковых карбониллов иногда встречаются несимметричные **полумостиковые** варианты координации. Их можно рассматривать как промежуточную форму между терминальными и мостиковыми CO:

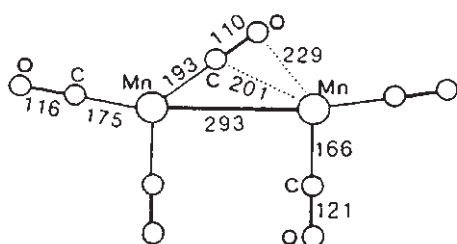


Замещение двух CO-лигандов в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ на 2,2'-бипиридил (bipy) приводит к значительным изменениям в характере связи. Бипиридил – более сильный σ -донор и более слабый π -акцептор по сравнению с CO, он мог бы вызвать неравномерное распределение заряда между атомами железа. Однако более высокая электронная плотность на атоме Fe уменьшается за счет полумостикового CO-лиганда, который выполняет только π -акцепторную функцию по отношению к Fe и σ -донорную – по отношению к Fe.

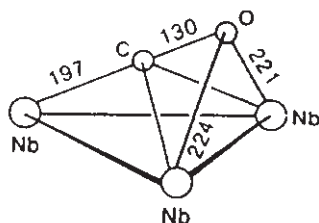
В еще более несимметричных формах σ/π -мостиковый CO-лиганд выступает в виде донора четырех или даже шести электронов и имеет координацию «по связи», нетипичную для моноядерных карбонильных комплексов (см. винильные комплексы, с. 299):



Примеры σ/π -мостиковых CO-лигандов:

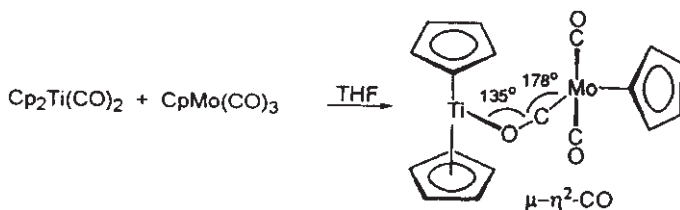


Фрагмент $\text{Mn}_2(\text{CO})_5$ в комплексе $(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_5$



Фрагмент $\text{Nb}_3(\text{CO})$ в комплексе $[\text{CrNb}(\text{CO})_2]_3\text{CO}$

Мостиковая форма типа $[\text{M}]-\text{CO}-[\text{M}']$ встречается очень редко и только при определенном сочетании фрагментов $[\text{M}]$ и $[\text{M}']$:



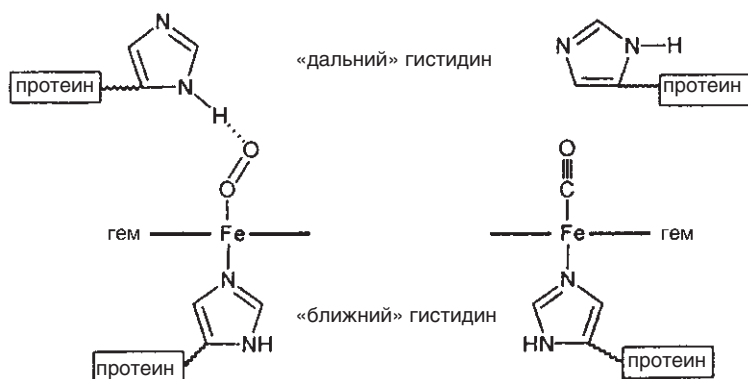
(Merola, 1982)

Можно рассматривать это биядерное соединение как комплекс кислоты Льюиса Cr_2Ti^+ и основания Льюиса $\text{CrMo}(\text{CO})_3^-$. Подобная пара кислота/основание присутствует практически во всех известных примерах комплексов с $\mu\text{-}\eta^2\text{-CO}$ -мостиком (Stephan, 1989).

Фрагмент Fe—CO в природе: линейный или угловатый?

Для свободного гема в растворе сродство к CO превышает сродство к O_2 в 20 000 раз. Эта смертельная для организма ситуация выравнивается белками гема — миоглобином и гемоглобином, в результате чего селективность связывания CO по отношению к O_2 падает до 25 и 200 соответственно. Объяснение это-

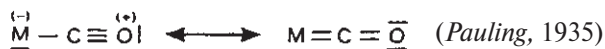
го эффекта на уровне молекул было долгое время противоречивым (см. статью «Жизненно важный механизм», *Chem. & Eng. News*, December 6, 1999, 31). Первые рентгеноструктурные исследования показали угловое (40–60°) строение фрагмента Fe–C–O, совершенно неизвестное ранее для карбониллов металлов. Новые более точные измерения дают значение угла 7–9°. Однако вопрос о том, благоприятствует ли природное окружение образованию связи Fe–O₂ или, наоборот, препятствует Fe–CO, оставался открытым. Можно пояснить оба эффекта. Угловая координация O₂ с атомом железа занимает меньше места и терминальный атом кислорода вступает в водородную связь с «дальним» гистидиновым фрагментом. Напротив, CO практически линейно связан с Fe, что приводит к энергозатратному преобразованию белкового окружения. Кроме того, терминальный атом кислорода в CO имеет гораздо меньшую акцепторную способность, что ослабляет возможную водородную связь. Эти факторы приводят к уменьшению энергии связывания CO гем-белковыми комплексами по сравнению с тем, что предполагает коэффициент селективности для CO и O₂ в случае свободного гема.



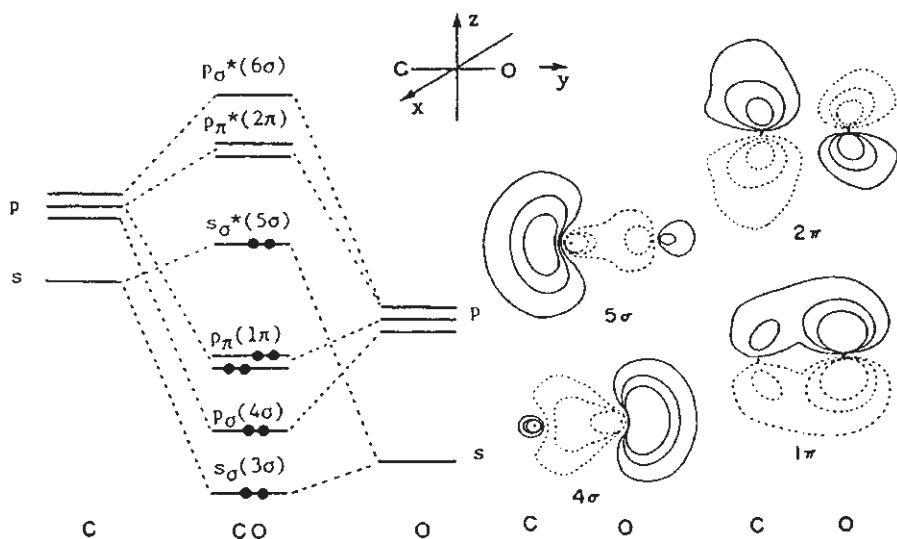
14.4.3. Химическая связь и экспериментальные доказательства

Электронное строение связи М–СО

Простое представление фрагмента М–СО в виде гибрида резонансных структур



приводит к порядку связи между 1 и 2 для М–С и между 2 и 3 для С–О. Это уменьшает разделение заряда в фрагменте М–С–О и соответствует принципу электронейтральности. Однако необходимо более основательно рассмотреть природу связи в карбонильном лиганде ввиду того, что она играет важную роль в металлоорганической химии.



Такую упрощенную энергетическую диаграмму молекулы CO можно улучшить путем включения смешанных орбиталей s_{xy} . Символы в скобках относятся к последовательности орбиталей (нижняя приведенная орбиталь имеет номер 3, поскольку полная картина включает 1s-электроны углерода и кислорода). Наиболее важными для связи M–CO являются граничные орбитали 1π, 5σ и 2π. Орбитали 5σ часто приписывают слабый антисвязывающий характер, хотя явного экспериментального подтверждения этому не существует.

Контурная диаграмма распределения электронной плотности для граничных орбиталей свободной молекулы CO, полученная с помощью квантовохимических расчетов. Сплошные и пунктирные линии указывают на противоположные фазы орбиталей с абсолютными значениями 0,1, 0,2 и 0,3e.

Сравнение параметров молекулы CO в основном состоянии, в возбужденном состоянии CO* и катиона CO⁺ помогает понять изменения, которые происходят при координации CO с переходным металлом.

Частица	Конфигурация	d(C–O), пм	$\nu(\text{CO})$, см ⁻¹	f , Н·см ⁻¹	Вывод
CO	(5σ) ²	113	2143	18.56	5σ слабо антисвязывающая
CO ⁺	(5σ) ¹	111	2184	19.26	
CO*	(5σ) ¹ (2π) ¹	124 S 121 T	1489 1715		2π сильно антисвязывающая
N ₂	(5σ) ²	110	2330	22.4	

S- синглетное, T –триплетное состояние

(Johnson, Klemperer, 1977)

Как видно из таблицы, ионизация с антисвязывающей орбитали 5σ усиливает связь и приводит к гипсохромному сдвигу частоты колебаний ν_{CO} . Альтернативная гипотеза (Krogh-Jespersen, 1996) предполагает несвязывающую приро-

ду 5σ МО, а усиление связи $C-O$ объясняет в рамках электростатических взаимодействий: удаление электрона с центрированной на атоме углерода 5σ МО приводит к возрастанию частичного положительного заряда $C(\delta+)$. Это усиливает связь $C-O$ за счет сближения электроотрицательности углерода и кислорода, т. е. уменьшения полярности связи $C-O$ и увеличения ее ковалентности. (CO^+ более сходен с N_2 , чем CO ; см. данные, приведенные в таблице). Сильная антисвязывающая природа 2π МО не подвергается сомнению. Это свойство проявляется в значительном ослаблении связи в CO^* относительно CO .

Для понимания природы химической связи в карбонилах металлов достаточно рассмотреть связывание в фрагменте $M-C-O$. Переход от этого фрагмента к реальному комплексу, например, к $M(CO)_6$, не приводит к появлению каких-то новых особенностей, что позволяет применять метод МО для многоатомных молекул. Анализ по симметрии дополнительно облегчает разделение на σ (октаэдрические: a_{1g}, e_g, t_{1u}) и π (октаэдрические: t_{2g}) взаимодействия. Следует рассмотреть следующие компоненты связи:

(1)	(2)	(3)
$M(s) \leftarrow CO(5\sigma)$ прямое σ -донирование	$M(\pi) \leftarrow CO(1\pi)$ прямое π -донирование (несущественно)	$M(\pi) \rightarrow CO(2\pi)$ обратное π -донирование
порядок связи $M-C$: возрастает порядок связи $C-O$: [возрастает] частота колебаний ν_{CO} : возрастает	возрастает убывает убывает	возрастает убывает убывает

Ряд квантовохимических расчетов показывают, что взаимодействие (3) имеет наибольший вклад в связь $M-C-O$ в нейтральных карбонилах металлов. Однако следует учитывать некоторые другие аспекты, поскольку соотношение σ -донорного взаимодействия (1) и π -акцепторного взаимодействия (3) зависит от общего заряда соединения. Если рассмотреть серию изоэлектронных 18-ВЭ-комплексов $[M(CO)_6]^q$ ($q = 2-, -, 0, +, 2+, 3+$), образованных из заряженного иона металла и нейтрального окружения $(CO)_6$, то логичной представляется такая последовательность (Frenking, 1997):

						CO (некоординированная молекула) 2143 cm^{-1} .
						увеличение σ -донорного взаимодействия (1)
						[Hf(CO) ₆] ²⁻ [Ta(CO) ₆] ²⁻ W(CO) ₆ [Re(CO) ₆] ⁺ [Os(CO) ₆] ²⁺ [Ir(CO) ₆] ³⁺
$\nu(CO), cm^{-1}$	1757	1850	1977	2085	2190	2254
						уменьшение π -акцепторного взаимодействия (3)

Эта классификация, вытекающая из структурных и спектральных данных, показывает, что деление на «классические» и «неклассические» карбонилы метал-

лов в чем-то является искусственным. Однако, как и разделение на «ранние» и «поздние» переходные металлы, данная классификация использована в настоящей книге для удобства описания.

Сочетание разнонаправленных компонент связи (1) и (3) приводит к де-локализации и сохранению небольшого отрицательного заряда на центральном атоме металла (при этом остальной заряд распределяется по координационной сфере).

До настоящего времени мы рассматривали связь в карбонилах металлов только в рамках модели Дьюара–Чатта–Дункансона (ДЧД). Однако следует упомянуть и более современный, детальный подход к природе связи $M-CO$. Так, Дэвидсон (*Davidson*, 1993) полагает, что энергия связи ΔE в карбонилах металлов $M(CO)_n$ должна складываться из следующих составляющих:

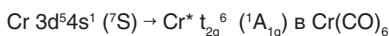


$$\Delta E = \Delta E_M + n \Delta E_{CO} + \Delta E_{\text{клетка}} + \Delta E_{\text{связь}}$$

$$\Delta E_{\text{связь}} = \Delta E_{\text{стерич}} + \Delta E_{\text{смеш}}$$

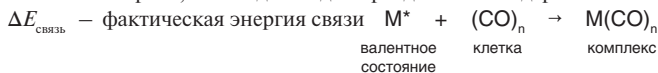
ΔE_M — энергия, необходимая для перехода свободного атома металла из основного электронного состояния в то состояние, которое он имеет в комплексе.

Пример:



ΔE_{CO} — энергия превращения свободной молекулы CO в форму, которой она обладает в комплексе (изменение длины связи CO); вносит небольшой вклад.

$\Delta E_{\text{клетка}}$ — энергия образования лигандного пространства («клетки») — «октаэдра CO »; в основном энергия, необходимая для преодоления вандерваальсова отталкивания.



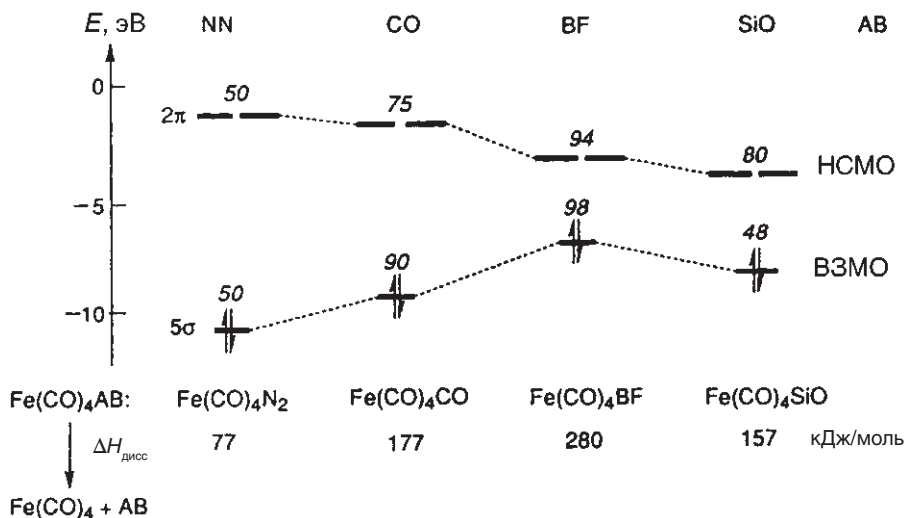
Первые три компоненты энергии связи по своей природе эндотермические, и только последнее слагаемое $\Delta E_{\text{связь}}$ уменьшает общую энергию. Это слагаемое далее можно разделить на две составляющие. $\Delta E_{\text{стерич}}$ описывает эффект проникновения электронной пары $CO(5\sigma)$ в $3s, p, d$ -оболочку центрального атома металла. При этом 5σ -электроны взаимодействуют с ядром центрального атома металла и дополнительно его экранируют («статическое экранирование»). Это приводит к тому, что орбитали $M(t_{2g})$ расширяются и начинают лучше взаимодействовать с 2π -акцепторными орбиталями лигандов CO . «Динамическое экранирование», которое также уменьшает энергию, связано с корреляцией движения электронов 5σ (CO) и t_{2g} (M , $3d$) для уменьшения межэлектронного отталкивания. $\Delta E_{\text{смеш}}$ описывает уменьшение энергии вследствие смешивания орбиталей, которое часто рассматривается как единственная причина образования связи.

Отличительная особенность анализа карбониллов металлов по Дэвидсону состоит в том, что позволяет количественно разделить эндотермическую и экзотермическую составляющие и показывает, что качественное понимание и ко-

личественные расчеты возможны только при рассмотрении статического и динамического экранирующих эффектов.

СО — уникальный лиганд в металлоорганической химии?

Этот вопрос был поднят в статье Р. Хоффмана (*R. Hoffmann*, 1998), в которой анализировались **граничные орбитали 5σ (ВЗМО) и 2π (НСМО)** частиц N_2 , BF и SiO, которые изoeлектронны СО. Расчеты методом теории функционала плотности привели к следующей энергетической диаграмме (значения курсивом указывают на вклад (%) координирующегося атома (т.е. N, C, B и Si) в МО):



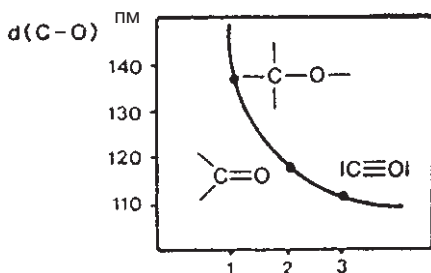
Удивительно, но частицы SiO и в особенности BF могут выступать как превосходные σ -донорные/ π -акцепторные лиганды. Орбитали 5σ ВЗМО и 2π НСМО в значительной степени центрированы на координирующемся атоме бора, а σ -донорный и π -акцепторный характер BF превосходит аналогичные свойства СО. Разница в энергии ВЗМО/НСМО частицы BF чрезвычайно мала, что представляет собой идеальные условия для реализации модели ДЧД. Как было показано с помощью квантовохимических расчетов энтальпии диссоциации, лиганд СО в молекуле $Fe(CO)_4BF$ должен высвобождаться **раньше** BF!

Экспериментально получение комплексов $M-BF$ ограничивается не только малой доступностью BF, но также и высокой чувствительностью фрагмента $M-BF$ к нуклеофильной атаке. Как и в случае аналогичных лигандов InR (с. 125), в качестве защитной меры можно использовать стерическое экранирование.

Таким образом благодаря балансу σ -донорных/ π -акцепторных свойств, умеренной реакционной способности и неограниченной доступности лиганд СО действительно занимает уникальное положение в металлоорганической химии.

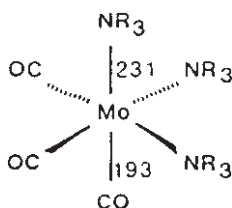
Экспериментальные доказательства кратного характера связи $M \cdots C \cdots O$

Порядок связи в карбонилах металлов можно определить при исследовании **кристаллической структуры (РСА) или колебательных спектров (ИК)**. Например, при увеличении обратного донирования от металла к СО, связь $M-CO$ должна становиться прочнее и короче, а связь $C-O$ соответственно слабее и длиннее.



Расстояние $d(\text{C}-\text{C})$ плохо подходит для определения порядка связи, так как длины двойной и тройной связей различаются крайне незначительно (в отличие от длин одинарной и двойной связей). В свободной молекуле CO $d(\text{C}-\text{O})$ составляет 113 пм, тогда как для карбонилы металлов $d(\text{C}-\text{O})$ в общем случае находится в области 115 пм.

Больше информации дает анализ **расстояний $d(\text{M}-\text{C})$** , так как переход от $\text{M}-\text{C}$ к $\text{M}=\text{C}$ сопровождается укорачиванием на 30–40 пм. Однако количественная оценка по этому параметру также затруднительна, поскольку реперные значения $d(\text{M}-\text{C})$ (одинарная связь) для нульвалентных металлов, как правило, неизвестны.



Оценка $d(\text{M}-\text{C})$ (одинарная связь):

Ковалентный радиус Mo^0 можно вычислить путем вычитания ковалентного радиуса N (sp^3 , 70 пм) из длины одинарной связи $\text{Mo}-\text{N}$ (231 пм). Если полученное значение (161 пм) сложить с ковалентным радиусом углерода (sp , 72 пм), мы получим оценку $d(\text{Mo}-\text{C})$ (одинарная связь) = 233 пм. Расстояние $d(\text{M}-\text{C}) = 193$ пм в комплексе $(\text{R}_3\text{N})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ заметно меньше, что указывает на значительный двойной характер связи молибден–СО.

Для обсуждения химической связи в карбонилах металлов весьма полезны данные инфракрасных спектров, поскольку в первом приближении частоты валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ (в отличие от колебаний связи $\text{M}-\text{C}$) можно рассматривать независимо от других колебаний в молекуле. Благодаря этому можно установить соотношение между ν_{CO} и порядком связи $\text{C}-\text{O}$.

• Тип координации карбонильного лиганда

Изменения в частотах ν_{CO} при образовании комплекса весьма характерны. В ИК-спектрах сигналы валентных колебаний для нейтральных карбонилы металлов находятся в следующих областях:

	свободный	терминальный	$\mu_2\text{-CO}$	$\mu_3\text{-CO}$
$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$	2143	1850–2120	1750–1850	1620–1700

• Заряд комплекса

Увеличение отрицательного заряда приводит к расширению d -орбиталей металла и сопровождается увеличением перекрывания $\text{M}(d, \pi)-\text{CO}(\pi^*)$ (при увеличении положительного заряда металла наблюдается обратная картина). Таким образом, заряд комплекса определяет степень обратного донирования, которое проявляется в величинах ν_{CO} . Мы уже упоминали этот эффект в серии комплексов $[\text{M}(\text{CO})_6]^n$ (с. 333).

	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$
d^{10} $\text{Ni}(\text{CO})_4$	2060
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	1890
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$	1790
d^6 $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2090
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$\text{CO}_{\text{свободный}}$	2143

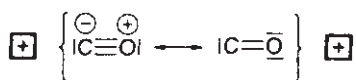
Ослабление связи С—О при координации можно легко объяснить обратным донированием на антисвязывающую орбиталь $\text{CO}(2\pi^*)$. Однако увеличение прочности связи С—О относительно свободной молекулы в «неклассических» карбонилах металлов (с. 245) требует более тонкого объяснения. Ниже представлены экспериментальные данные:

	«Классические» карбонилы			«Неклассические» карбонилы			
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	CO	$\text{Cu}(\text{CO})^+$	$\text{Ag}(\text{CO})^+$	$\text{Au}(\text{CO})_2^+$	HCO^+
$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	2119	2060	2143	2180	2204	2235	2184
$f_r, \text{H} \cdot \text{см}^{-1}$	17.2	17.9	18.6	19.2	19.6	20.1	21.3

Особенно информативной оказывается высокая силовая постоянная f_r для несодержащего металл катиона HCO^+ («карбонильный комплекс протона»), в котором отсутствует π -взаимодействие центральный атом—лиганд. В чем его сходство с катионными карбонильными комплексами поздних переходных металлов, для которых также наблюдается гипсохромный сдвиг частоты колебаний?

Ранее предполагалось, что σ -взаимодействие M^+-CO ослабляет антисвязывающий характер 5σ МО. Степень обратного π -донирования $\text{M} \rightarrow \text{CO}$ в комплексах поздних переходных металлов очень мала из-за сильного притяжения d -электронов к ядру (с. 253). Таким образом σ -взаимодействие M^+-CO доминирует и приводит к упрочнению связи С—О.

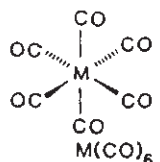
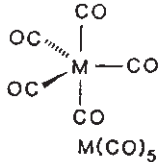
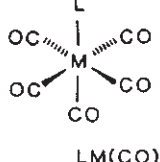
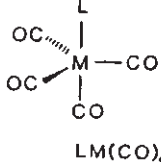
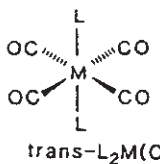
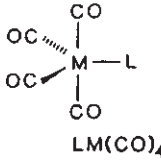
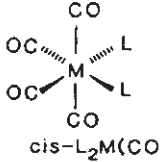
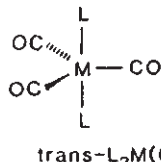
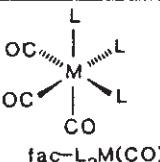
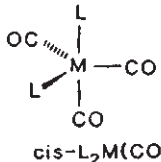
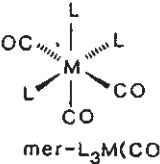
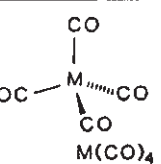
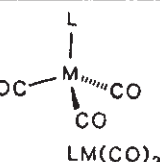
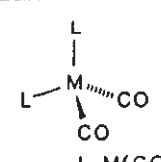
В настоящее время этот феномен объясняют на основе электростатических взаимодействий, которые подтверждены квантовохимическими расчетами (*Krogh-Jespersen*, 1996). Согласно этим данным, решающим фактором является возникновение частичного положительного заряда на атоме углерода при координации CO. Это приводит к выравниванию электроотрицательностей С и О и увеличению ковалентности связи в лиганде. Модельные расчеты показали, что расположение точечного положительного заряда \oplus вблизи атома углерода свободного CO уже усиливает внутрилигандную связь. Это становится еще более понятным при рассмотрении валентной схемы



согласно которой заряд \oplus , помещенный вблизи атома углерода, должен приводить к резонансной структуре с тройной связью $\text{C} \equiv \text{O}$, а вблизи кислородного атома — к резонансной структуре с двойной связью $\text{C} = \text{O}$.

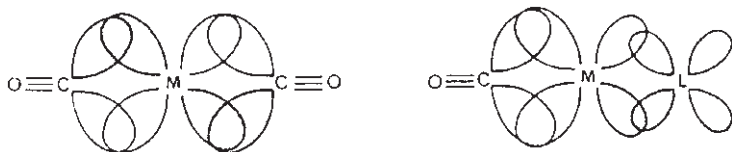
• Симметрия молекулы

Количество и интенсивность полос валентных колебаний в колебательных спектрах карбониллов металлов в большой степени зависит от локальной симметрии вокруг центрального атома. Достаточно часто симметрию комплекса можно определить простым подсчетом числа полос в инфракрасном спектре. Ожидаемое число активных полос в ИК-спектре можно определить с помощью теории групп симметрии.

Комплекс	Число и природа ИК-активных полос ν_{CO}	Группа симметрии	Комплекс	Число и природа ИК-активных полос ν_{CO}	Группа симметрии
 M(CO)_6	1 T_{1u}	O_h	 M(CO)_5	2 $A'_2 + E'$	D_{3h}
 LM(CO)_5	3 $2A_1 + E$	C_{4v}	 LM(CO)_4	3 $2A_1 + E$	C_{3v}
 $\text{trans-L}_2\text{M(CO)}_4$	1 E_u	D_{4h}	 LM(CO)_4	4 $2A_1 + B_1 + B_2$	C_{2v}
 $\text{cis-L}_2\text{M(CO)}_4$	4 $2A_1 + B_1 + B_2$	C_{2v}	 $\text{trans-L}_2\text{M(CO)}_3$	1 E'	D_{3h}
 $\text{fac-L}_3\text{M(CO)}_3$	2 $A_1 + E$	C_{3v}	 $\text{cis-L}_2\text{M(CO)}_3$	3 $2A' + A''$	C_s
 $\text{mer-L}_3\text{M(CO)}_3$	3 $2A_1 + B_2$	C_{2v}	 M(CO)_4	1 T_2	T_d
 LM(CO)_3	2 $A_1 + E$	C_{3v}	 $\text{L}_2\text{M(CO)}_2$	2 $A_1 + B_1$	C_{2v}

• Донорные и акцепторные свойства других лигандов

Лиганды в *транс*-положениях относительно друг друга конкурируют за электроны на d-орбитали металла (*транс*-эффект). Поэтому две группы CO ослабляют связи друг друга с общим центральным атомом. При замене CO на лиганд, который является слабым π -акцептором, связь M—CO в *транс*-положении усиливается, а связь C—O ослабляется.



Эта концепция подтверждается при сравнении частот валентных колебаний CO для серии комплексов $L_3Mo(CO)_3$ (Cotton, 1964):

Соединение	ν_{CO} , cm^{-1}
$(F_3P)_3Mo(CO)_3$	2055, 2090
$(Cl_3P)_3Mo(CO)_3$	1991, 2040
$((MeO)_3P)_3Mo(CO)_3$	1888, 1977
$(Ph_3P)_3Mo(CO)_3$	1835, 1934
$(MeCN)_3Mo(CO)_3$	1783, 1915
$(dien)Mo(CO)_3$	1758, 1898
$(Py)_3Mo(CO)_3$	1746, 1888

В этой серии PF_3 является наилучшим π -акцептором, а пиридин и тридентатный лиганд диэтилентриамин (dien) практически не вступают в π -взаимодействие и ведут себя исключительно как σ -доноры.

π -Акцепторные свойства фосфинов можно объяснить так же, как гипервалентность кремния (с. 130). Для проявления этого эффекта участие 3d-орбиталей фосфора не требуется, вместо этого обратное π -донирование $M \rightarrow PR_3$ реализуется взаимодействием с антисвязывающей орбиталью $d_\pi(M) \rightarrow \sigma^*(P-R)$ (Marynick, 1984).

На основании частот валентных колебаний ν_{CO} в комплексах со смешанной лигандной сферой можно предложить следующий **ряд увеличения π -акцепторных свойств**:



14.4.4. Основные типы реакций

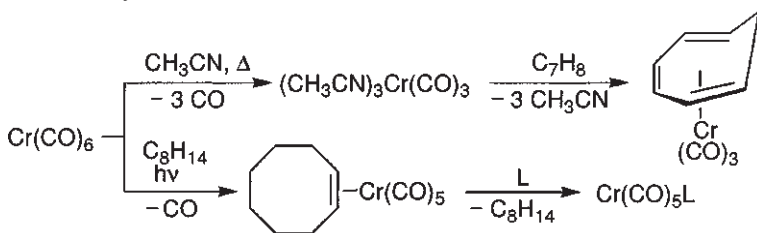
CO является настолько распространенным лигандом, что подробное обсуждение реакций карбониллов металлов обязательно касалось бы огромной части металлоорганической химии. Поэтому здесь будет дан только краткий обзор реакций со ссылками на другие разделы книги.

• Замещение

Группы CO можно заместить на ряд других лигандов (основания Льюиса, олефины, арены) термически или фотохимически (с. 350 и далее). Этот общий ме-

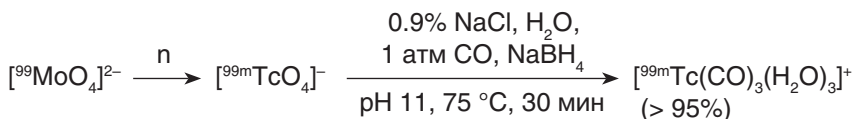
тод является стандартным для синтеза металлов в низкой степени окисления. Полное замещение всех карбонильных групп происходит очень редко.

Часто используемый подход заключается в промежуточном введении лабильного лиганда, который можно затем заменить другим лигандом в мягких термических условиях:



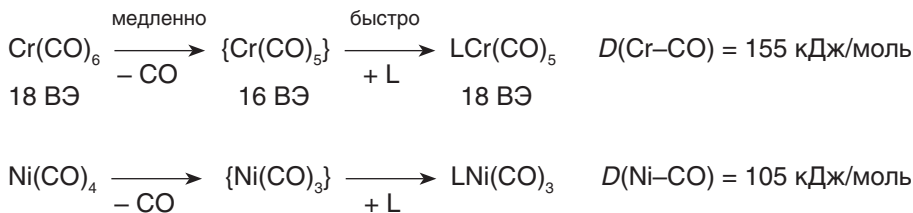
Другими типичными **переносчиками металлкарбонильных групп** являются комплексы $(\text{THF})\text{Mo(CO)}_5$, $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{Cr(CO)}_5$ и $(\text{циклооктен})_2\text{Fe(CO)}_3$ (Grevels, 1984).

Фрагмент $^{99\text{m}}\text{Tc(CO)}_3^+$ образует комплексный катион $[^{99\text{m}}\text{Tc(CO)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, который можно легко получить по следующей схеме (Schubiger, 1998):



Фрагмент $^{99\text{m}}\text{Tc(CO)}_3^+$ можно перенести на различные биомолекулы и, благодаря радиоактивности нуклида $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6$ ч), комплекс $[^{99\text{m}}\text{Tc(CO)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ используется в качестве маркера для обнаружения раковых опухолей (Plückhuhn, 1999). Потенциально возможно не только радиодиагностическое, но и радиотерапевтическое применение этого соединения.

Замещение CO в **комплексах с 18ВЭ** происходит по диссоциативному механизму (D), т.е. через интермедиат с более низким координационным числом (или его сольват):



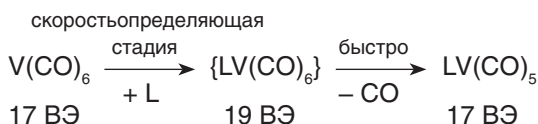
Например, Ni(CO)_4 реагирует быстрее, чем Cr(CO)_6 , причем энтальпии активации ΔH^\ddagger этих реакций практически идентичны энергиям связи $D(\text{M-CO})$.

По неизвестным причинам скорость замещения максимальна для **центрального** элемента каждой группы:



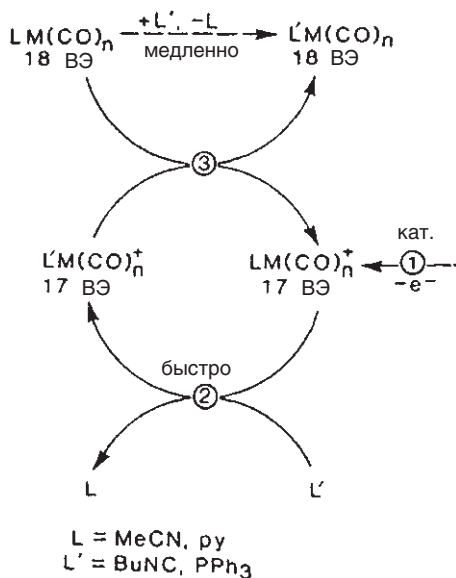
На скорость карбонильного замещения могут влиять спиновые свойства координационно-ненасыщенных интермедиатов. Так, измерения магнитного кругового дихроизма (МКД) изолированного в матрице $\text{Fe}(\text{CO})_4$ показало, что он имеет основное триплетное состояние и поэтому реагирует относительно медленно вследствие закона сохранения спина (*Poliakoff*, 1977). Эти данные дополняют картину кинетики замещения в $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Замещение CO в комплексах с 17 ВЭ происходит по ассоциативному механизму (А); можно показать, что образование интермедиата с 19 ВЭ сопровождается увеличением энергии связи (*Poë*, 1975):



17-электронный комплекс $\text{V}(\text{CO})_6$ реагирует в 10^{10} раз быстрее, чем 18-электронный $\text{Cr}(\text{CO})_6$!

Ускорение реакции при переходе комплекса от 18 ВЭ к 17 ВЭ используется в катализе электронного переноса (ЭП). Механизм такого катализа приведен для ЭП, инициированного окислением (*Kochi*, 1983):



Лабильное соединение $[\text{LM}(\text{CO})_n]^+$ генерируется окислением химически или электрохимически только в каталитических количествах – стадия ①. Для завершения циклического процесса необходимо, чтобы редокс-потенциалы соответствовали самопроизвольному протеканию стадии ③.

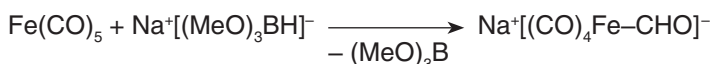
Катализ ЭП можно также инициировать восстановлением: образование следов лабильного $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$ позволяет осуществить замещение лиганда с образованием $[\text{LM}(\text{CO})_{n-1}]^-$. Равновесие $[\text{LM}(\text{CO})_{n-1}]^- + [\text{M}(\text{CO})_n] = [\text{LM}(\text{CO})_{n-1}] + [\text{LM}(\text{CO})_n]^-$ приводит к конечному продукту и завершает цикл регенерацией $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$.

• Присоединение нуклеофилов к η -CO

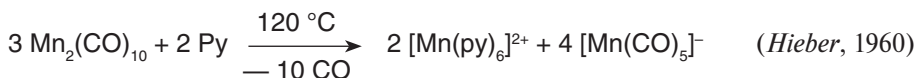
Образование карбеновых комплексов см. с. 303.

Образование карбонильных металлатов см. с. 342.

Образование формильных комплексов (*Casey*, 1976):



- **Диспропорционирование**

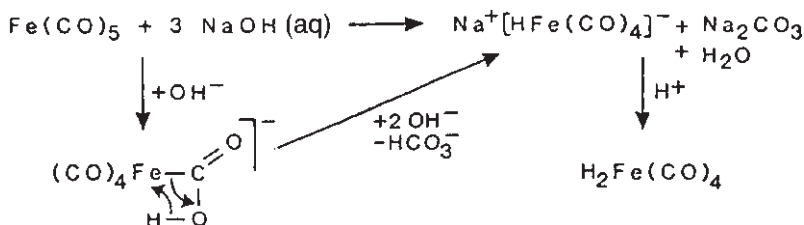


Этот тип диспропорционирования наблюдается также для $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и может быть осуществлен фотохимически (Tyler, 1985).

- **Окислительное декарбонилирование** см. с. 343, 468.

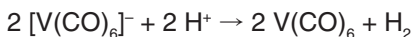
14.4.5. Карбонилметаллаты и гидриды карбониллов металлов

Классический синтез анионных карбонильных комплексов металлов (**карбонилметаллатов**) основан на реакции карбониллов металлов с сильными основаниями («реакция Хибера»). При этом основание OH^- атакует углеродный атом CO -лиганда (ср. с аналогичной реакцией с алкиллитиевыми соединениями, с. 303) и продукт начального присоединения разлагается (предположительно путем β -элиминирования) с образованием карбонилметаллата:

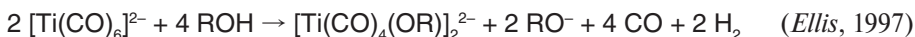


Промежуточный формильный комплекс $[(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{CHO}]^-$ имеет период полураспада $\tau_{1/2} \approx 40$ мин при комнатной температуре (Casey 1976).

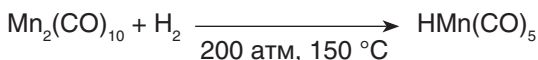
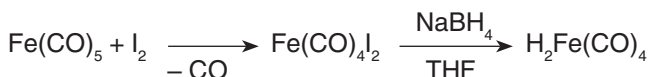
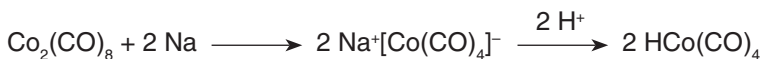
Большинство карбониллов металлов образуют карбонилметаллаты. Их протонирование в общем случае (но не всегда) приводит к образованию **карбонилгидридных комплексов**, например $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ и $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Реже протон может выступать в качестве окислителя и регенерировать нейтральный карбонильный комплекс:



Также возможно замещение карбонильного лиганда:



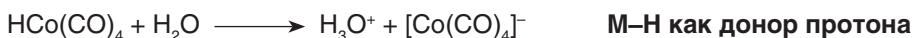
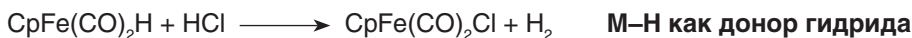
Известны и другие методы получения карбонил-гидридных комплексов:



Свойства некоторых гидридных карбонилметаллатов

Соединение	Т.пл., °C	Разложение, °C	$\nu_{\text{M-H}}$ (ИК), см^{-1}	ЯМР ^1H , м.д.	$\text{p}K_{\text{a}}$	Кислотность близка к
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	-26	-26	1934	-10	1	H_2SO_4
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	-70	-10		-11,1	4,7	CH_3COOH
$[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$					14	H_2O
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	-25	> 30	1783	-7,5	7	H_2S

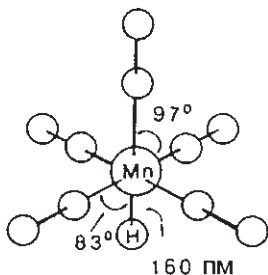
Термин «гидрид» для этих комплексов основан на формальном определении степеней окисления. Он не соответствует их реакционной способности, поскольку химические свойства гидридов переходных металлов сильно различаются — они могут быть как кислотами, так и основаниями.



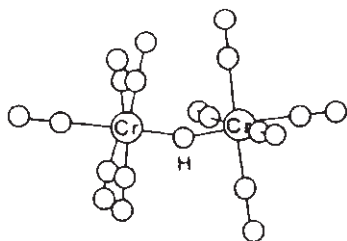
Определение структуры гидридов металлов с помощью рентгеноструктурного анализа затруднено, поскольку атомное рассеяние пропорционально квадрату атомного номера и, кроме того, легкие атомы имеют большие амплитуды тепловых колебаний. Более удобным в этом случае является метод дифракции нейтронов.

Типичные параметры связи в гидридах переходных металлов лежат в диапазоне $d(\text{M-H}) = 150\text{--}170$ пм и $D(\text{M-H}) \approx 250$ кДж/моль.

Пример:



Гидридный лиганд занимает отдельную позицию в координационном полиэдре. Например, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ имеет структуру слегка искаженного октаэдра. Расстояние Mn-H приблизительно равно сумме ковалентных радиусов. Однако при увеличении стерического напряжения дополнительные лиганды (например, PPh_3) могут полностью определять геометрию комплекса (*Ibers*, 1969).



Локализация мостикового гидрида (M—H—M) наиболее затруднена из-за близости двух сильно рассеивающих атомов металла. Положение водорода в $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{HCr}_3(\text{CO})_{10}]^-$ было определено с помощью дифракции нейтронов (Dahl, 1977).

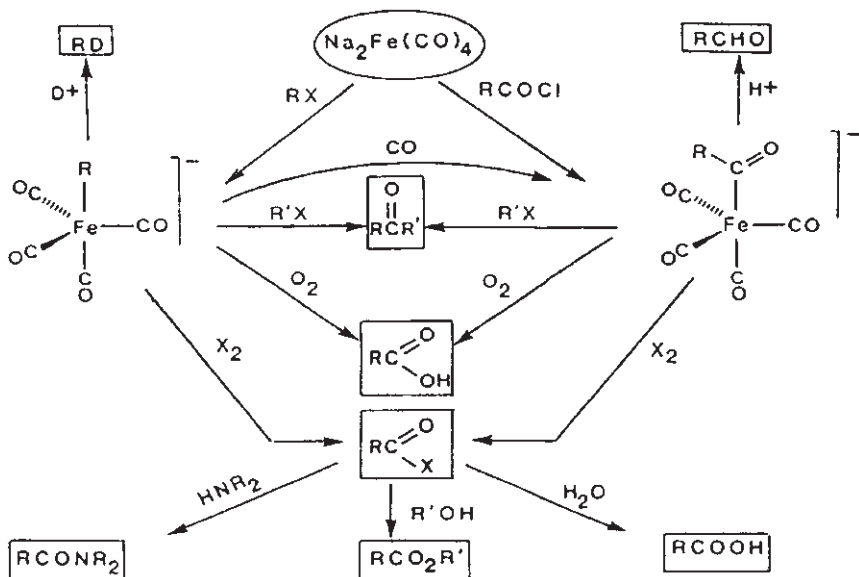
Связь в мостике M—H—M похожа на $2e3s$ -связь во фрагменте B—H—B, которая встречается в боранах.

Фрагмент M—H легко обнаружить по **характерному сильнополюному сигналу в спектрах ЯМР ^1H** (с. 426). Такое экранирование, однако, не связано напрямую со структурой и реакционной способностью этих комплексов. Отсутствие сильнополюсного сдвига в ЯМР ($0 > \delta > -50$ м.д.) также не означает отсутствия фрагмента M—H. Более надежным свидетельством связи M—H являются **константы спин-спинового взаимодействия**, к примеру, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H}) = 15\text{--}30$ Гц, $^1J(^{183}\text{W}, ^1\text{H}) = 28\text{--}80$ Гц, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) = 700\text{--}1300$ Гц.

Кроме **протонирования** можно привести и другие важные реакции карбонилметаллатов, такие как **алкилирование** и **силилирование**:

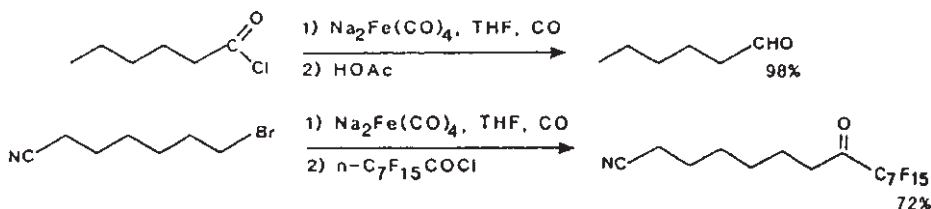


Карбонилметаллаты также нашли применение в органическом синтезе. Реагент Коллмана — $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ — позволяет различным образом функционализировать органические галогенопроизводные:



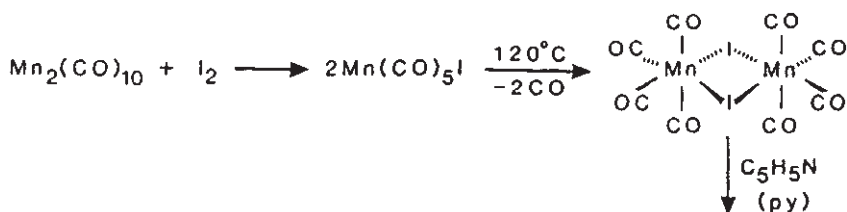
Преимуществом таких реакций являются высокие выходы (70–90%) и селективность: другие функциональные группы не нуждаются в защите, поскольку $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ не присоединяется к карбонильным или нитрильным группам. Ограничением является высокая основность $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, которая может вызвать элиминирование HX в третичных галогенопроизводных.

Примеры:

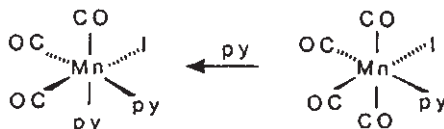


14.4.6. Галогениды карбониллов металлов

Галогениды карбониллов металлов известны для большинства переходных металлов. Они образуются в результате реакции карбониллов металлов с галогенами или при взаимодействии солей металлов с CO :



Образование продукта
 фац-замещения определяется
 транс-эффектом лигандов CO .

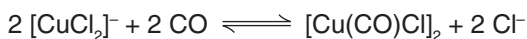


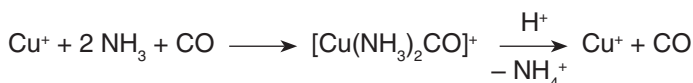
Хотя поздние переходные металлы, такие как палладий, платина, медь и золото, не образуют стабильных нейтральных бинарных карбониллов, они образуют смешанные металлкарбонилгалогениды:



Бинарные карбонильные катионы $[\text{M}(\text{CO})_n]^{m+}$ можно получить, если использовать вместо галогенидов анионы с крайне низкой нуклеофильностью (с. 246).

Обратимое присоединение CO к Cu^{I} используется для удаления монооксида углерода из газовой смеси:





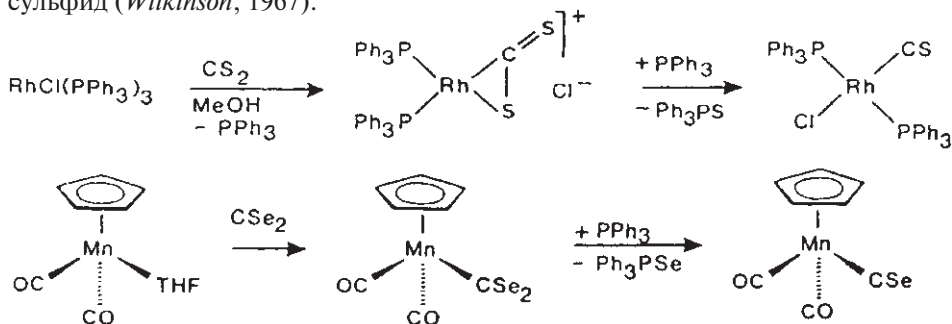
Аналогичный комплекс $[\text{Cu}(\text{en})\text{CO}]\text{Cl}$ с хелатирующим лигандом этилен-диамином (en) можно выделить, хотя он довольно нестабилен.

Галогенидные карбонилметаллаты являются удобными исходными соединениями для образования связей металл–металл:

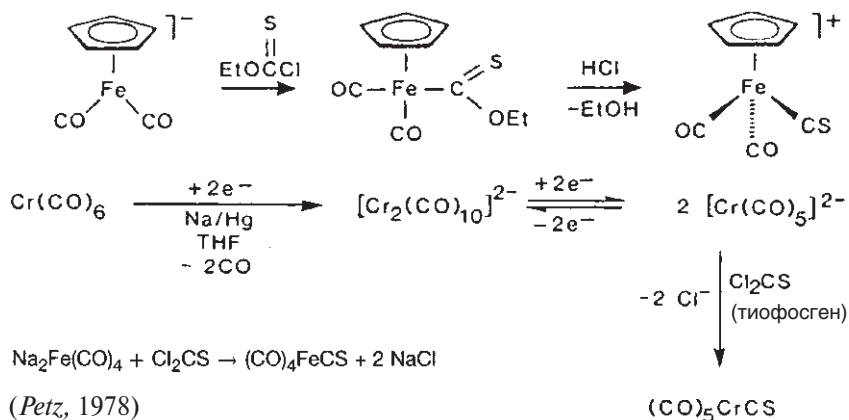


14.5. Тио-, селено- и теллуокарбонильные комплексы металлов

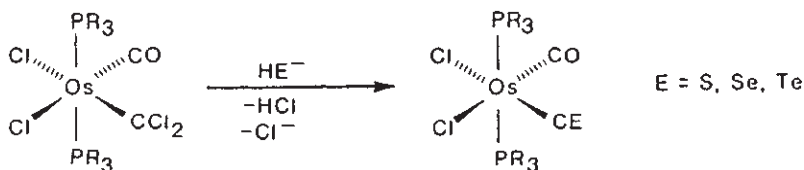
Хотя молекулы CS, CSe и CTe нестабильны в мономерной форме при комнатной температуре, они устойчивы в координационной сфере переходного металла. Наиболее обычным источником CS является CS_2 , который первоначально координируется с металлом как η^2 -лиганд. При атаке фрагмента η^1 - CS_2 трифенилфосфином образуется η^1 -тиокарбонильный комплекс и трифенилфосфин-сульфид (Wilkinson, 1967):



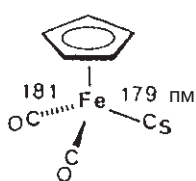
Другими источниками CS являются этилхлортиоформиат и тиофосген (Angelici, 1968, 1973):



Альтернативный подход — замещение галогенидов в дихлоркарбеновом комплексе на E^{2-} (Roper, 1980):

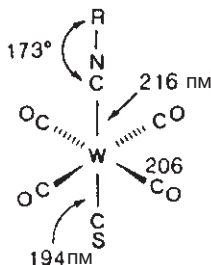


Фрагмент $M-C-S$ обычно линейный; связь $M-CS$ короче и, следовательно, прочнее связи $M-CO$ при одинаковой координационной сфере:



(Angelici, 1987)

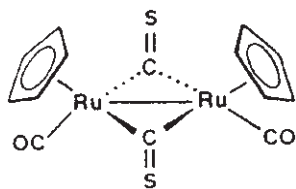
$\nu_{CS} = 1348 \text{ cm}^{-1}$



(Angelici, 1976)

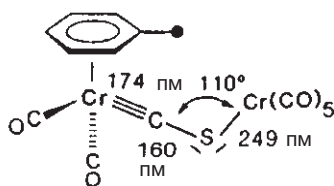
$\nu_{CS} = 1240 \text{ cm}^{-1}$ R = цикло- C_6H_{11}

Известны также мостиковые типы координаций CS; по сути тиокарбонильные лиганды больше подходят для мостиковой связи, чем CO:



(Angelici, 1977)

$\nu_{CS} = 1118 \text{ cm}^{-1}$



(Lotz, 1986)

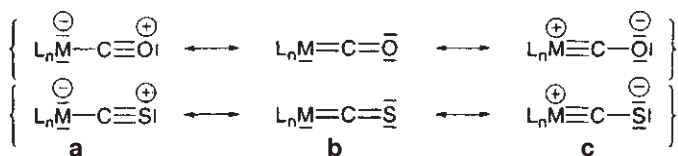
$\nu_{CS} = 1156 \text{ cm}^{-1}$

(для сравнения $\nu_{CS} = 1220 \text{ cm}^{-1}$
в $(\text{PhMe})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CS}$)

Следует отметить предпочтительность мостиковой связи $\mu\text{-CS}$ над связью $\mu\text{-CO}$ в $[(C_5H_5)Ru(CO)CS]_2$ и интересный фрагмент $M-C-S-M$ в структуре $(\text{PhMe})Cr(CO)_2CSCr(CO)_5$. Для лиганда CO связь $M-C-O-M$ наблюдается только в исключительных случаях (Trogler, 1985). Приведенная выше «валентная» формула согласуется с величиной угла $C-S-Cr$ и очень коротким расстоянием $Cr \equiv C$, характерными для карбиновых комплексов (с. 318).

Тиокарбонильные комплексы переходных металлов имеют частоты колебаний ν_{CS} в диапазоне $1160\text{--}1410 \text{ cm}^{-1}$ (свободная молекула CS в матрице: $\nu_{CS} = 1274 \text{ cm}^{-1}$). Из этих данных видно, что координация с металлом может как ослабить, так и усилить связь $C-S$.

CS рассматривается как **более сильный π -акцептор**, чем CO. Такой вывод сделан на основании следующей валентной схемы:



Обратное π -донирование $\text{M} \rightarrow \text{C}$ приводит к увеличению порядка $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связи и уменьшению порядка внутрiligандной $p_{\pi}-p_{\pi}$ -связи (канонические формы **b** и **c**). Согласно «правилу двойных связей» (с. 145) образование кратных связей невыгодно для атома серы, и, следовательно, вклады **b** и **c** более значимы для CS, чем для CO. Сравнение длин связи $d(\text{M}-\text{CS})$ и $d(\text{M}-\text{CO})$ подтверждает это предположение. Склонность тиокарбонильных комплексов образовывать мостики $\text{M}-\text{C}-\text{S}-\text{M}$ также отражает заметный вклад канонической формы **c** (который увеличивается с возрастанием частоты ν_{CS} в ИК-спектре $\text{L}_n\text{M}-\text{CS}$). При более детальном рассмотрении σ -донорных и π -акцепторных свойств CS следует учитывать электронные характеристики конкретного атома металла (богатый электронами или бедный электронами) (Andrews, 1977), а также тот факт, что π -донирование играет заметную роль в комплексах CS по сравнению с комплексами CO.

14.6. Изоцианидные (изонитрильные) комплексы

Замещение атома кислорода в монооксиде углерода $\text{C} \equiv \text{O}$ на группу NR приводит к изоцианидам (изонитрилам) $\text{C} \equiv \text{N}-\text{R}$. Изоцианидные комплексы металлов очень похожи на аналогичные карбонилы металлов по составу и строению.

$\text{M}(\text{CNR})_6$	$\text{M}(\text{CNR})_5$	$\text{M}_2(\text{CNR})_8$	$\text{M}(\text{CNR})_4$
$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$	$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$	$\text{M} = \text{Co}$	$\text{M} = \text{Ni}$

Однако более детальный анализ (в основном благодаря работам Малатеста) указывает на важные **различия между CNR и CO**:

- В отличие от CO изонитрилы имеют значительный дипольный момент:

$$\mu_{\text{CNPh}} = 3,4 \text{ Д}$$

$$\mu_{\text{CO}} = 0,1 \text{ Д}$$

Для обеих молекул отрицательный конец диполя находится на атоме углерода.

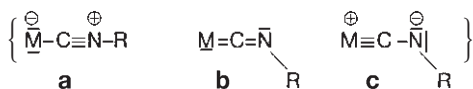
- CNR может замещать CO в качестве лиганда:



- Стремление к образованию мостиковых связей гораздо меньше для CNR по сравнению с CO, хотя мостиковые соединения известны, например $[(\text{RNC})_3\text{Co}(\mu\text{-CNR})_2\text{Co}(\text{CNR})_3]$.
- Изонитрильные комплексы металлов имеют большую тенденцию, чем карбонилы, существовать в положительных окислительных состояниях M^{I} , M^{II} . Так, известны катионные соединения изонитрилов, которые не имеют аналогов среди карбонилы металлов. Примеры: $[\text{V}(\text{CN}-t\text{-Bu})_6]^{2+}$ (Lippard, 1991), $[\text{Nb}, \text{Ta}(\text{CN-Xyl})_7]^+$ (Ellis, 1999). И напротив, способность лиганда CNR стабилизировать низкие степени окисления (M^0 , M^-) ограничена; первый бинарный изонитрилметаллат был описан сравнительно недавно (Cooper, 1994):



Таким образом, **изонитрилы CNR** проявляют **более сильный σ-донорный** и **слабый π-акцепторный характер** по сравнению с CO. На π-акцепторный характер влияет природа группы R. Оба эффекта отражаются на строении и спектральных свойствах комплексов.

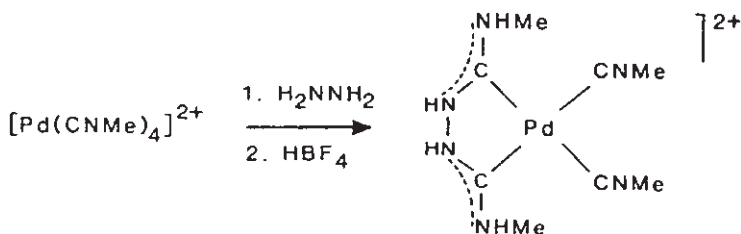


В этой валентной схеме обратное π-дониrowание M→L описывается каноническими формулами **b** и **c**, которые объясняют сокращение связи M—C, удлинение C—N, отклонение от 180° угла C—N—R и уменьшение частоты колебаний ν_{CN} . При уменьшении степени окисления металла логично ожидать увеличения π-вклада M→L в структуру. Это было подтверждено экспериментально на примере бинарных октаэдрических ванадиевых комплексов (Ellis, 2000):

Уменьшение обратного π-дониrowания M→L ↓	Xyl = 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃				
	Соединение	<i>d</i> (V—C), пм	<i>d</i> (C—N), пм	< C—N—C _{Xyl} , град.	ν_{CN} , см ⁻¹
	CN—Xyl	207	114	180	2117
	[V(CN—Xyl) ₆] ⁺	203	117	173(2)	2033
	V(CN—Xyl) ₆	198	119	163(4)	1939
	[V(CN—Xyl) ₆] ⁻	120	120	158(10)	1870

Среди трех структурных параметров длина связи *d*(V—C) наиболее чувствительна к изменениям степени окисления атома металла. Наоборот, угол C—N—C_{Xyl} не дает полезной информации о степени обратного π-дониrowания M→L. Это можно объяснить как фундаментальными причинами, так и частным случаем. Последний связан с тем, что угол C—N—C_{Xyl} зависит не только от внутрiligандного взаимодействия, но также и от взаимодействий катион—анион в кристалле, что не позволяет разделить стерические и электронные эффекты. Фундаментальная же причина отсутствия корреляции угла C—N—R со степенью обратного π-дониrowания M→изонитрил заключается в том, что обратное дониrowание происходит на *две ортогональные π*-орбитали* тройной связи C≡N, имеющие суммарно цилиндрическую симметрию, что приводит к сохранению линейности фрагмента M—C—N—R. Такие соображения применимы также для серии [Co(CN—Xyl)₃]⁺, [Co₂(CN—Xyl)₈] и [Co(CN—Xyl)₄]⁻ (Cooper, 1994).

Из многочисленных реакций изонитрильных комплексов металлов здесь мы упомянем только нуклеофильное присоединение молекул с активным атомом водорода (спирты, фенолы, амины, гидразины) с образованием окси- или аминокарбеновых комплексов (см. также разд. 14.3):



Химия изонитрильных комплексов была долгое время в тени химии карбониллов металлов, скорее из-за отталкивающего запаха свободных изонитрилов,

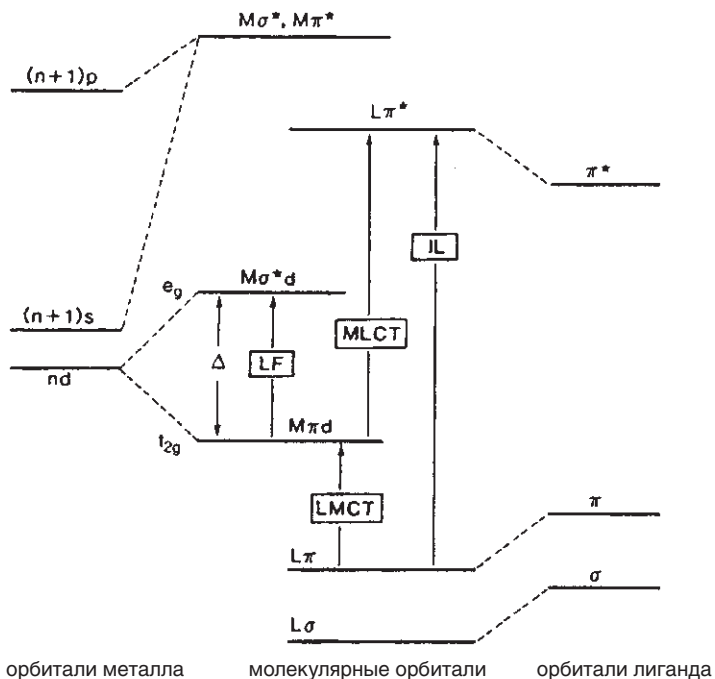
а не из-за отсутствия интересных реакций или областей применения. Например, радиоактивный комплекс $[^{99m}\text{Tc}(\text{CN}-\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OMe})_6]^{2+}$ (Cardiolite[®], $\tau_{1/2} = 6 \text{ ч}$) с 1991 г. используется для скинтиграфии сердца.

Дополнение 8. Фотохимия металлоорганических соединений

Поглощение фотона переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, которое представляет собой новое химическое соединение с измененной молекулярной и электронной структурой и другим химическим поведением. Молекулы в возбужденном электронном состоянии по сравнению с основным состоянием могут иметь другие валентные углы, константы кислотности, окислительно-восстановительные потенциалы и, что наиболее важно, повышенную реакционную способность. Так, для прямого замещения CO в $\text{CrMn}(\text{CO})_5$ необходима повышенная температура, тогда как фотохимически эта реакция протекает и при 0°C .

В идеале, детальное обсуждение фотохимических реакций требует описания **физических аспектов** (природа и время жизни электронных возбужденных состояний), **первичных фотохимических процессов** (расщепление связи, бимолекулярное замещение, редокс-процессы) и **синтетического применения**. В металлоорганической химии подобный всесторонний анализ вряд ли возможен. Проблема начинается уже при классификации возбуждения, так как для комплексов переходных металлов с органическими лигандами (в которых доминирует ковалентная связь) сложно провести различие между электронным переходом на металле (d-d) и переходом с переносом заряда (ПЗ). Как правило, обе орбитали, определяющие электронный переход, содержат вклад и металла, и лиганда. Это приводит к тому, что классификационные критерии, такие как сольватохромизм или эффекты замещения, теряют свое значения.

В приведенной ниже очень упрощенной схеме молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса представлены различные типы **электронного возбуждения**. Корреляционные линии (пунктиры) приводят к базисным орбиталям, которые доминируют в соответствующих молекулярных орбиталях (Sutin N., *Inorg. React. Mech.* 1986, 15, 260, под редакцией J. J. Zuckerman).



LF

Переход в поле лигандов, между орбиталями с доминирующим вкладом металла (nd)*Пример:* (пиперидин) $W(CO)_5$, $\lambda = 403$ нм, $\epsilon = 3860$ (Wrighton, 1974).Эта категория включает в себя также переходы $\sigma(M-M) \rightarrow \sigma^*(M-M)$ в полиядерных комплексах со связью металл–металл.*Пример:* $Mn_2(CO)_{10}$, $\lambda = 336$ нм, $\epsilon = 33700$ (Wrighton, 1975).

MLCT

Перенос заряда с металла на лиганд, формально этот процесс является внутримолекулярным окислением металла и восстановлением лиганда.*Пример:* (4-формилпиперидин) $W(CO)_5$, $\lambda = 470$ нм, $\epsilon = 6470$ (Wrighton, 1973).

LMCT

Перенос заряда с лиганда на металл.*Пример:* $[Cr_2Fe]^+$, $\lambda = 617$ нм, $\epsilon = 450$ (Gray, 1970).

IL

Внутрилигандный переход, переход $n \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$ между орбиталями, которые (в отличие от перехода LF) преимущественно центрированы на лиганде.*Пример:* (*транс*-4-стирилпиперидин) $W(CO)_5$, $\lambda = 316$ нм, $\epsilon = 16300$ (Wrighton, 1973).

Другие типы электронного возбуждения:

IT

Межвалентные переходы, перенос заряда $M \rightarrow M'$ в полиядерных комплексах со смешанной валентностью.*Пример:* биферроценил⁺, $[(C_5H_5)Fe^{II}(C_5H_4-C_3H_4)Fe^{III}(C_5H_5)]^+$, $\lambda = 1900$ нм, $\epsilon = 550$ (Cowan, 1973).

MSCT

Перенос заряда с металла на молекулы растворителя.*Пример:* Cr_2Fe в CCl_4 , $\lambda = 320$ нм. Облучение на частоте полосы MSCT вызывает фотоокисление субстрата: $Cr_2Fe + CCl_4 \rightarrow \{Cr_2Fe^+CCl_4\}^* \rightarrow Cr_2Fe^+ + Cl^- + CCl_3$ (Traverso, 1970).

Для **первичных фотохимических процессов**, которые следуют за первоначальным поглощением света, времена жизни электронных возбужденных состояний имеют критическое значение. Фотохимически возбужденное состояние молекулы не обязательно генерируется прямо путем поглощения фотона:

Интенсивный красный цвет $[Fe(bipy)_3]^+$ объясняется переходом MLCT. Однако состояние MLCT оказывается чрезвычайно короткоживущим ($\tau \leq 10^{-11}$ с, Sutin, 1980). Следует отметить, что прямой переход LF ($d-d$ -переход) формально запрещен по правилу отбора Лапорта.

Электронное возбуждение обычно сопровождается колебательными возбуждениями (вертикальные переходы, принцип Франка–Кондона). Избыток колебательной энергии быстро рассеивается в окружающую среду и возникает термически равновесное возбужденное (*thexi*) электронное состояние.

В зависимости от энергии и времени жизни возбужденного состояния могут происходить следующие процессы:

Основные мономолекулярные процессы

безизлучательная релаксация



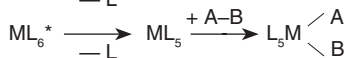
люминесценция



диссоциация, ассоциация



диссоциация, окислительное присоединение



изомеризация

цис/транс или *d/l*-перегруппировка

гомолитическое расщепление



восстановительное элиминирование

**Основные бимолекулярные процессы**

релаксация при столкновениях (термическая)



перенос энергии (электронный)



электронный перенос (после MLCT)



ассоциация (после MLCT)

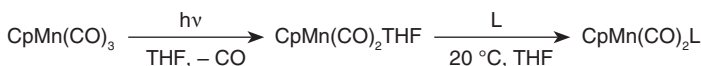
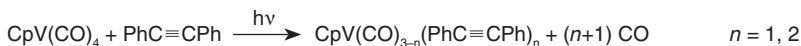
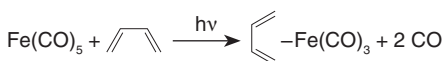
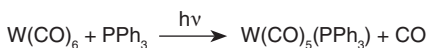


В следующих разделах мы рассмотрим четыре фотохимически инициируемые реакции, которые имеют препаративное значение.

1. Фотохимическое замещение в карбонилах металлов

Это наиболее хорошо известная синтетическая фотореакция в металлоорганической химии.

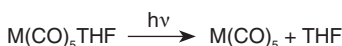
Примеры:



Константа скорости для диссоциации $Cr(CO)_6 \rightarrow Cr(CO)_5 + CO$, которая протекает перед координацией нового лиганда L, возрастает при фотохимическом возбуждении $Cr(CO)_6 \rightarrow Cr(CO)_6^*$ в 10^{16} раз. Этот эффект можно объяснить электронным переходом в поле лигандов $t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^*)$, который приводит к уменьшению заселенности связывающей МО связи M—CO и увеличению заселенности антисвязывающей МО связи M—CO (см. схему МО октаэдрического комплекса, с. 253).

Новейшие квантовохимические расчеты для $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) методом TD-DFT с учетом релятивистских эффектов предлагают пересмотреть электронную структуру и, следовательно, процессы возбуждения в этих соединениях. Согласно этим данным, полосы поглощения с наименьшей энергией в электронных спектрах карбониллов отвечают не переходам LF, а переходам MLCT (Baerends, 1999). Для качественного обсуждения фотохимического замещения CO в карбонилах металлов это не имеет значения, так как MLCT-переход также сопровождается ослаблением связи M—CO. Однако, очевидно, что описание даже такой простой молекулы, как $M(CO)_6$, в настоящее время требует пересмотра.

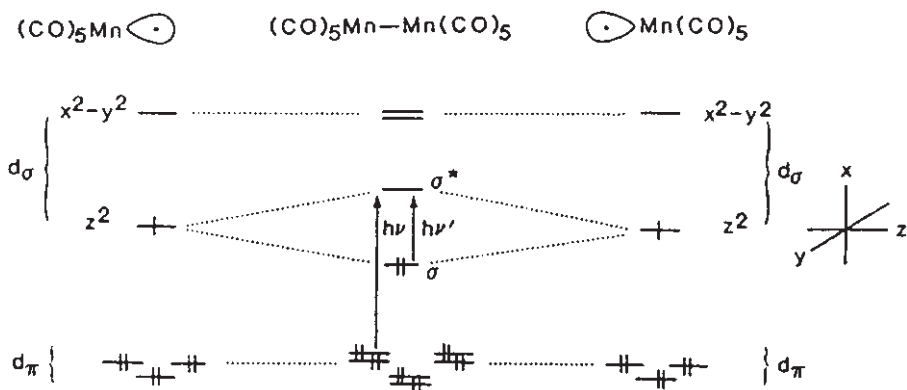
В смешанных карбонильных комплексах $M(CO)_mL_n$ фотохимическое возбуждение вызывает диссоциацию того лиганда, который наиболее слабо связан с металлом в основном состоянии. Это лиганд, который находится левее других в спектрохимическом ряду:



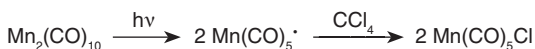
По этой причине лабильный лиганд THF можно ввести в комплекс только один раз. Для лигандов, которые образуют связи со сравнимой прочностью, наблюдаются конкурирующие реакции:

2. Фотохимические реакции с расщеплением связей металл–металл

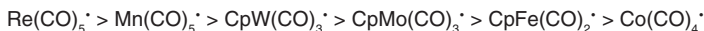
Олигоядерные соединения переходных металлов могут содержать связь металл–металл с порядком связи от 1 до 5 (гл. 16). В простейшем случае два фрагмента с 17 ВЭ связаны с помощью одинарной связи М–М. Примеры: $[\text{CrMo}(\text{CO})_3]_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



В этих биядерных соединениях одинарная связь М–М является наиболее слабым звеном. Фотохимическое возбуждение уменьшает порядок связи до 0, а **гомолитическое расщепление** приводит к образованию двух металлоорганических радикалов, которые вступают в дальнейшие реакции:

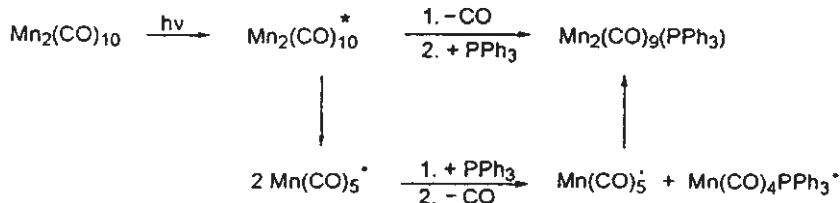


Анализ продуктов фотоллиза комплексов с гетероядерной связью металл–металл $\text{M}-\text{M}' \rightarrow \text{M}-\text{M} + \text{M}'-\text{M}' + \text{M}-\text{X} + \text{M}'-\text{X}$ приводит к следующему ряду реакционной способности (Wrighton, 1977):



Эта последовательность коррелирует с величиной энергии перехода $\Delta E(\sigma, \sigma^*)$, которую можно определить из оптических спектров соответствующих димеров. Большое расщепление граничных орбиталей в димерных комплексах, таким образом, коррелирует с большей реакционной способностью мономерных фрагментов в последующих реакциях.

Некоторые фотохимически-инициируемые реакции замещения, как было показано, начинаются с расщепления связи металл–металл (Wrighton, 1977):



Радикал $\text{Mn}(\text{CO})_5^*$ с 17 ВЭ легко обменивает CO на PPh_3 по ассоциативному механизму без предварительного элиминирования CO (Brown, 1985).

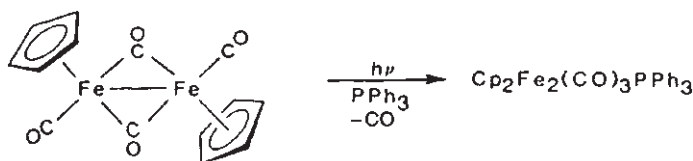
Альтернативные пути замещения карбонила в возбужденном состоянии $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^*$ различаются по начальной стадии, которая состоит в расщеплении связи $\text{Mn}-\text{CO}$ или $\text{Mn}-\text{Mn}$. Поэтому фундаментальный интерес представляет изучение динамики расщепления этих связей на фемтосекундном уровне (10^{-15} с) с помощью импульсного лазерного возбуждения

и последующего анализа продуктов методом времяпролетной (TOF) масс-спектрометрии (Zewail, 1995). Согласно полученным данным, расщепление связи Mn–CO происходит быстрее, чем связи Mn–Mn. Поскольку энергии связи $D(\text{Mn–CO}) \approx 160$ кДж/моль и $D(\text{Mn–Mn}) \approx 150$ кДж/моль практически равны, разница в скоростях расщепления определяется кинематикой: при одинаковой энергии скорость отщепления более легкой частицы CO будет выше, чем более тяжелой $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Вместе с тем необходимо отметить, что поведение вещества в газовой фазе не всегда можно перенести на раствор, в котором расщепление связи происходит в сольватной «клетке». Тем не менее, очень вдохновляет возможность изучать фундаментальные процессы металлоорганической химии в реальном времени.

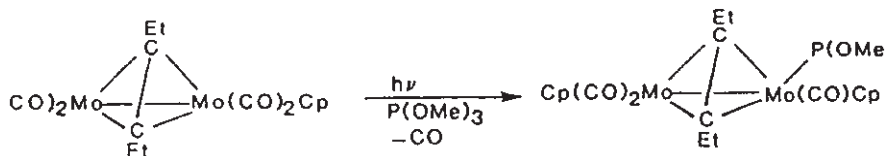
Другие фотохимически-индуцируемые реакции замещения в олигоядерных комплексах, которые имеют синтетическое применение, приведены ниже:



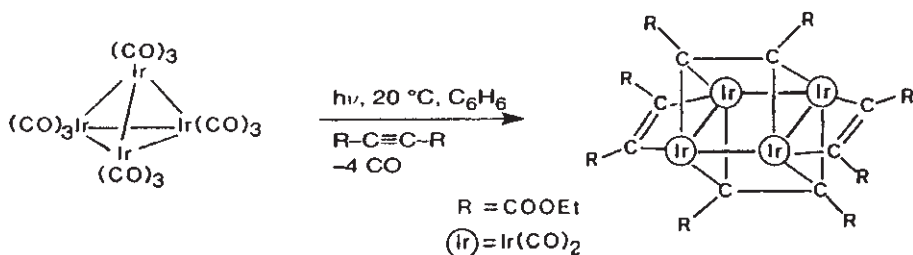
В этом случае расщепление связи М–М предшествует стадии замещения. Однако в $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ димерная структура сохраняется при замещении CO на фосфин (T. J. Meyer, 1980):



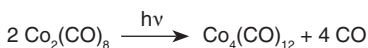
Аналогичным образом ведет себя комплекс $\mu(\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Et}_2\text{C}_2)[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (Muetteterties, 1980):



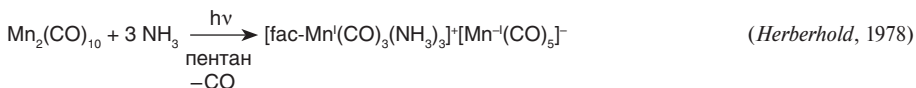
Очевидно, что мостиковые лиганды, так же как связи металл–металл, не склонны к гомолитическому расщеплению. При фотоллизе кластера $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ в присутствии алкина ядро Ir_4 сохраняется, однако геометрия металлического остова изменяется от тетраэдрического до планарного. Введение богатого электронами алкина снижает дефицит электронной плотности на фрагменте Ir_4 и «восстанавливает» связи металл–металл. Особый интерес в этом примере вызывает наличие двух вариантов связывания алкина μ_2 и μ_4 (Johnson, 1978):



С другой стороны, термодинамическая стабильность определенных металлоорганических кластеров приводит к **образованию новых связей металл–металл** в условиях фотохимической реакции:



Иногда фотохимические реакции биядерных карбониллов металлов сопровождаются **диспропорционированием**:

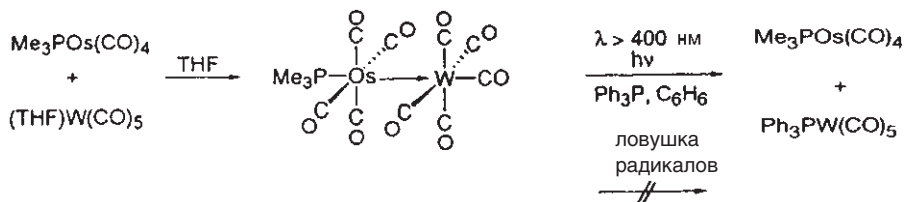


С точки зрения механизма эти реакции могут проходить по следующей схеме: гомолиз → замещение → электронный перенос.

Для гетероциклических олигоядерных комплексов расщепление связи $\text{M}—\text{M}'$ может происходить гомолитически или гетеролитически в зависимости от природы фрагментов. Все три компонента в следующем фотолитическом равновесии подвергаются гомолитическому расщеплению:



Напротив, **гетеролитическое расщепление связи $\text{M}—\text{M}'$** протекает в том случае, если связь металл–металл является **дагивной** (Tyler, 1977):

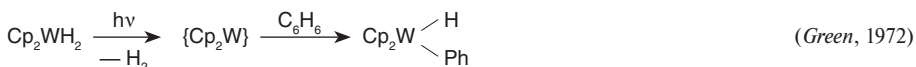
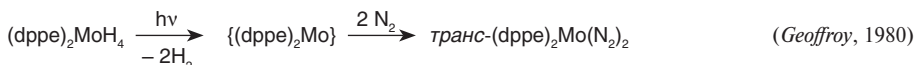


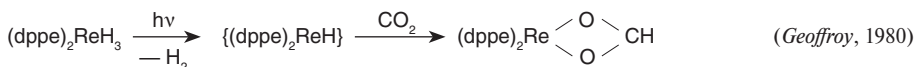
18-электронный комплекс $(\text{Me}_3\text{P})\text{Os}(\text{CO})_4$ выступает в роли основания по отношению к кислоте Льюиса $\text{W}(\text{CO})_5$, что определяет состав продуктов реакции. Отсутствие гомолитических процессов подтверждается экспериментами с ловушками радикалов.

3. Фотохимические реакции с расщеплением связей $\text{M}—\text{H}$

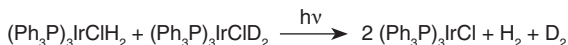
Хотя реакции расщепления связей $\text{M}—\text{H}$ не принадлежат в строгом смысле к сфере металлоорганической химии, тем не менее, они с ней тесно связаны.

В случае **моноядерных ди- и олигогидридных комплексов** начальная реакция фотохимически возбужденной молекулы представляет собой **восстановительное элиминирование H_2** (Geoffroy, 1980). Образовавшиеся таким образом богатые электронами и координационно-ненасыщенные частицы являются крайне реакционноспособными. Они могут координировать даже относительно инертные молекулы, что представляет значительный интерес для синтеза:



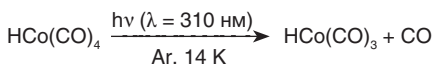


По-видимому, элиминирование H_2 происходит согласованно, поскольку при контрольном совместном фотоллизе не образуется HD (Geoffroy, 1976):

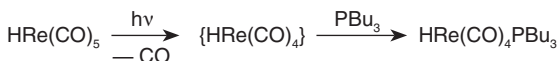


Олигогидридные кластеры металлов, такие как $\text{Re}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$, не элиминируют водород, поскольку мостиковое положение гидридных лигандов препятствует согласованному отщеплению молекулы H_2 . Вместо этого фотохимическое возбуждение этих гидридных кластеров приводит к расщеплению связи металл–металл и/или замещению карбонильных групп.

Моногидридные комплексы также подвергаются фотоиндуцированному замещению лигандов, как и другие соединения; расщепление связи M—H является исключением. Это вполне логично, поскольку согласованное элиминирование молекулы H_2 из дигидридного комплекса — это реакция с низким энергетическим барьером, тогда как отщепление одного атома H от моногидрида требует заметной энергии активации. Начальные продукты фотоиндуцированной диссоциации были изучены с помощью ИК-спектроскопии в матрице (Orchin, 1978):



В присутствии потенциальных лигандов происходит фотозамещение:

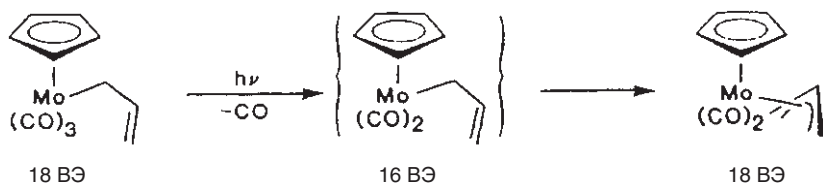


Эта реакция протекает значительно медленнее, чем фотозамещение в $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, которое, как было показано, происходит с участием радикалов $\cdot\text{Re}(\text{CO})_5$. Поэтому для комплекса $\text{HRe}(\text{CO})_5$ гомолиз Re—H можно уверенно исключить из списка первичных фотохимических процессов (Brown, 1977).

4. Фотохимические реакции с расщеплением σ -связи M—C

Изучение фотохимических реакций бинарных металлоорганических соединений, содержащих σ -связи M—C , затрудняется тем фактом, что такие комплексы подвержены легкому термическому разложению (например, по механизму β -гидридного элиминирования; с. 267). Если же обратиться к более стабильным комплексам со смешанной лигандной сферой, к примеру $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, то фотохимические реакции связи металл–алкил дополняются возможными реакциями в других частях молекулы. Такое многообразие не позволяет достоверно определить механизм процесса. Тем не менее, реакции, приведенные в этом разделе, имеют большее препаративное значение (по сравнению с предыдущими разделами 1–3).

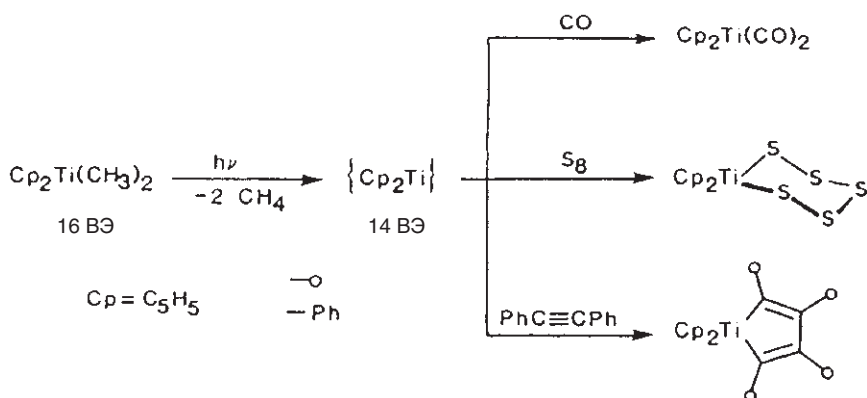
- Первым применением фотохимического возбуждения в металлоорганической химии был синтез π -аллильных комплексов с использованием σ - π -перегруппировки (Green, 1963):



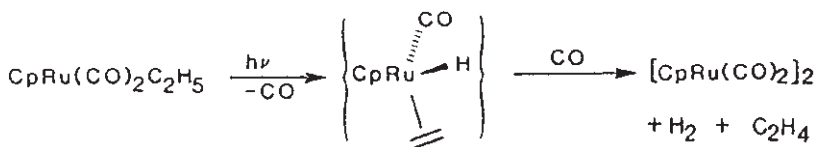
Первоначальной фотореакцией в этом случае является потеря лиганда CO, за которым следует переход от η^1 - к η^3 -координации аллильной группы. Этот подход позволяет также получить комплексы типа $(\eta^5\text{-пентадиенил})\text{металл}$ (с. 409).

- **Фотодеалкилирование** приводит к образованию реакционноспособных металлоорганических интермедиатов и находит широкое препаративное применение.

Пример (Alt, 1984):

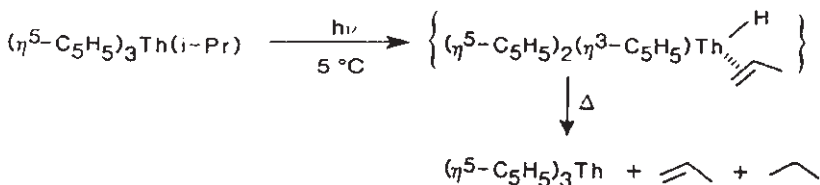


Интересным аспектом этой реакции является потеря молекулы CH_4 . Исследования с использованием меченых соединений показывают, что требуемый атом водорода поступает от лиганда C_5H_5 . Образуются только следовые количества C_2H_6 , поэтому промежуточное образование радикала $\text{CH}_3\cdot$ маловероятно. Очевидно, что фотолиз молекул с σ -связями М-С фундаментальным образом отличается от фотолиза металлоорганических дигидридов, в которых доминирует восстановительное элиминирование H_2 . В отсутствие потенциальных лигандов фотодеалкилирование завершается димеризацией металлоорганических фрагментов (Wrighton, 1982):

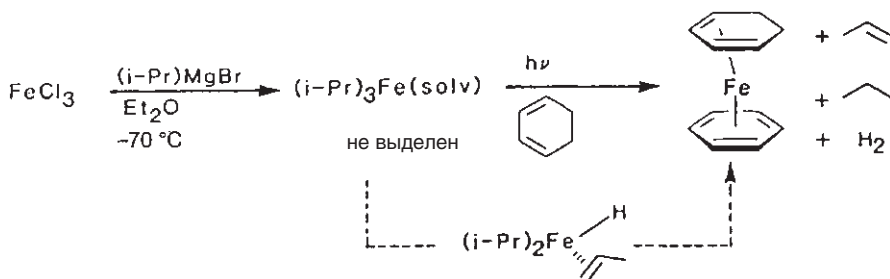


В этом случае начальной стадией также является фотохимическая потеря CO. Интермедиат, содержащий олефин и гидрид, постулируется на основании продуктов реакции H_2 и C_2H_4 . Предварительным условием для реализации механизма β -элиминирования является появление на начальном этапе координационной вакансии. Если помимо σ -связанных алкильных групп центральный атом металла несет только мультидентатные лиганды, фотохимическое возбуждение может привести к ослаблению связи одного из этих лигандов и понизить гаптность ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$).

Фотохимическое образование $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Th}$ из термически стабильного соединения $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Th}(\text{i-Pr})$ должно следовать следующей схеме (Marks, 1977):

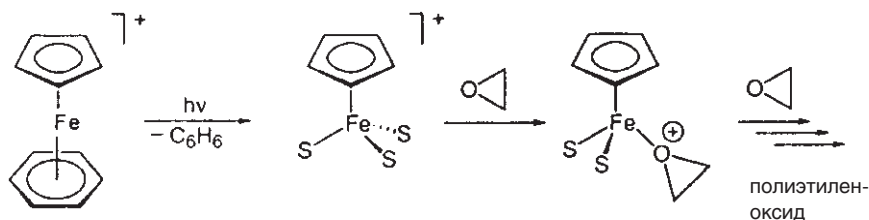


- **Реакция Фишера–Мюллера** – удобный метод синтеза ареновых и олефиновых комплексов – основана на фотохимическом расщеплении σ-связи M–R (M = V, Cr, Fe, Ru, Os, Pt; R = *i*-Pr). Пример (Müller, 1972):

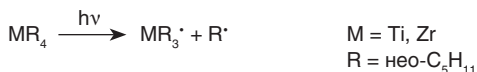


Как и в предыдущем случае, образование смеси алкена и алкана C_3H_6 и C_3H_8 (1:1) предполагает механизм, основанный на β-гидридном элиминировании с интермедиатом, содержащим олефин и гидрид.

Кроме этих препаративных реакций фотохимия металлоорганических соединений имеет также промышленный потенциал (Tyler, 1997). Так, металлоорганические соединения могут служить инициаторами для катионной и радикальной полимеризации. К примеру, полученная фотохимически кислота Льюиса $CpFe^+$ со слабосвязанными молекулами растворителя Sol запускает катионную полимеризацию оксида этилена:

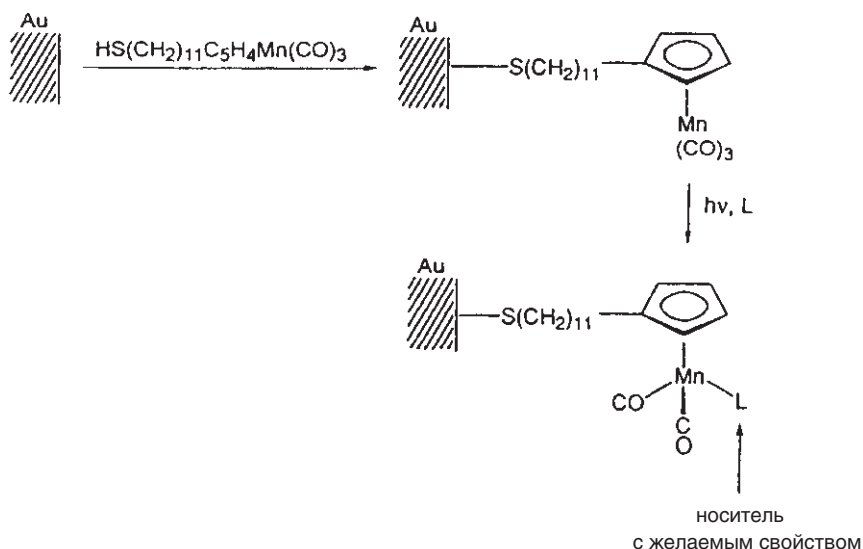


Гомолиз связи M–C может привести к образованию радикалов, инициирующих полимеризацию винильных производных:



Фотохимическое расщепление связи M–M можно также использовать в качестве способа разрыва полимерной цепи. Таким образом можно получить фоторазлагаемые материалы, светочувствительные смолы для печатных плат, а также прекурсоры для керамических материалов.

Наконец, фоточувствительные металлоорганические соединения можно прикрепить к металлическим поверхностям путем образования стабильных связей M–S. Последующее фотозамещение в металлоорганическом фрагменте позволяет осуществить модификацию поверхности для придания ей желаемых электрических и магнитных свойств:



В последнее десятилетие фотохимия металлоорганических соединений испытала значительную эволюцию от чисто фундаментальных исследований через применение в синтезах к использованию в промышленных процессах. Заметный прогресс был достигнут благодаря внедрению сверхбыстрых методов анализа в пико- и фемтосекундной временной области с использованием лазерного флэш-фотолиза (*Peters, 1986; Zewail, 2000*). Привлекательным аспектом фотохимии является тесный симбиоз между спектроскопией и химией. В конце концов, спектральный анализ молекул в основном состоянии и фотохимическое генерирование новых реакционноспособных соединений часто являются идентичными процессами!

15 σ, π -Донорные / π -акцепторные лиганды

Общей особенностью обширного класса **π -комплексов** является то, что как для донорного $L \rightarrow M$, так и для акцепторного взаимодействия $L \leftarrow M$ используются орбитали лиганда, имеющие π -симметрию относительно внутрилигандной связи. Связь металл–лиганд в π -комплексах всегда содержит π -акцепторную компоненту $L \leftarrow M$. При этом донорная составляющая $L \rightarrow M$, как это показано далее, для различных лигандов может иметь σ -симметрию (моноолефины) или σ - и π -симметрию (олигоолефины, енильные лиганды, $[n]$ -аннулены и арены).

15.1. Олефиновые комплексы

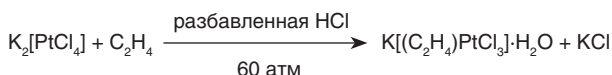
15.1.1. Гомоалкеновые комплексы

Олефиновые комплексы переходных металлов весьма многочисленны. Они играют важную роль в реакциях, катализируемых металлоорганическими соединениями, таких как гидрирование, олигомеризация, полимеризация, циклизация, гидроформилирование, изомеризация и окисление (гл. 18).

Сопряженные олигоолефины, а также несопряженные олефины с благоприятным расположением двойных связей в пространстве (хелатный эффект) образуют особенно стабильные комплексы.

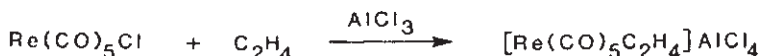
Синтез

1. Реакции замещения



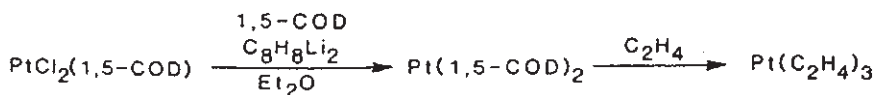
Этот комплекс был впервые получен Цейзе (*Zeise*) в 1827 г. при кипячении $PtCl_4$ в этаноле. Синтез из этилена был впервые осуществлен Бирнбаумом (*Birnbaum*) в 1868 г. При использовании в качестве катализатора $SnCl_2$ реакция протекает в течение нескольких часов при малом давлении C_2H_4 (1 атм).

$AlCl_3$ также облегчает замещение Cl^- , который переходит в противоион $[AlCl_4]^-$:



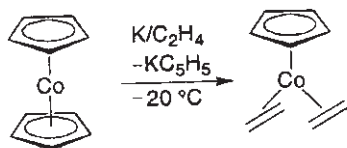
Использование $AgBF_4$ приводит к осаждению галогенида серебра и образованию соли с некоординирующим анионом BF_4^- (*Осторожно*: $AgBF_4$ является также сильным окислителем):



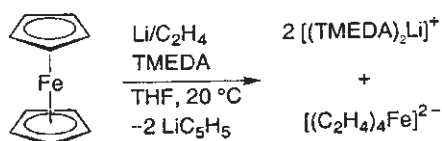


Комплекс трис(этилен)платины стабилен только в атмосфере C_2H_4 (Stone, 1977).

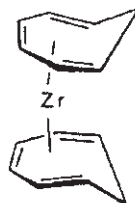
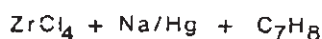
Особым вариантом реакции этого типа является **восстановительное расщепление металлоценов**:



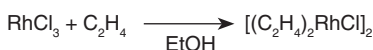
$\text{CrCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ – полезный реагент для переноса полусэндвичевого фрагмента CrCo на другие комплексы.



Этиленовые фрагменты в этом комплексе $\text{Fe}(\text{d}^{10})$ можно заместить на другие лиганды. **Восстановительное удаление Ср-лиганда** (Jonas, 1985) является полезным и удобным методом получения комплексов с центральным атомом металла в низких степенях окисления. Такие комплексы можно использовать для дальнейших реакций.

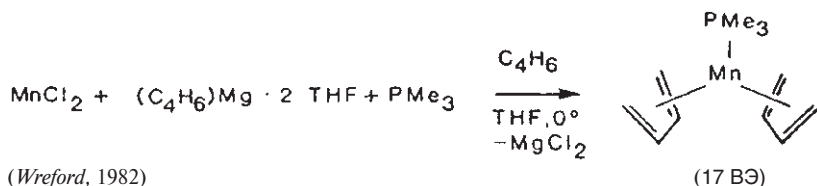


(Green, 1991)



В этой реакции $\text{Rh}(\text{III})$ восстанавливается избытком этилена или спиртом.

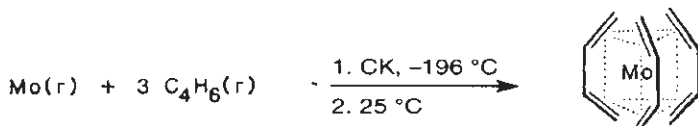
3. Перенос бутадиена с использованием бутадиенмагния (C_4H_6)Mg



Этот подход применим также и к другим галогенидам переходных металлов.

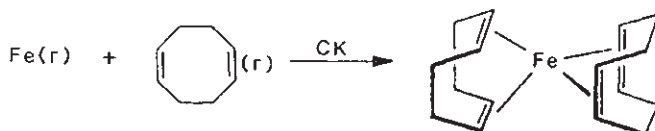
4. Сокоденсация паров атома металла и лиганда

При использовании метода сокоденсации (СК), который иногда называют парофазным синтезом, пары атомов металла сокоденсуют с газообразным лигандом или раствором лиганда на охлаждаемой поверхности. После отогревания реакционной смеси до комнатной температуры образуется целевой комплекс; побочно происходит конкурентное агрегирование металла (*Skell, Timms, Klabunde, Green*). Сокоденсация до недавнего времени представляла собой единственный метод получения некоторых важнейших металлоорганических соединений (см. разд. 15.4.4). Недостатки этого метода заключаются в низком выходе и использовании большого количества охлаждающего агента.



(*Skell*, 1974)

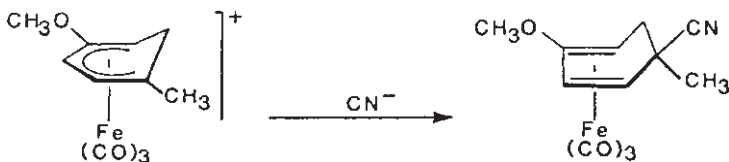
тригонально-призматическая координация



(*Timms*, 1974)

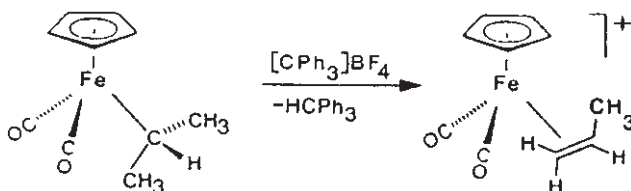
разлагается выше -20°C , исходное соединение для получения других комплексов Fe^0

5. Присоединение к енильным комплексам



Нуклеофильное присоединение, как правило, протекает регио- и стереоселективно с экзориентацией входящего заместителя.

6. Отщепление гидрид-иона

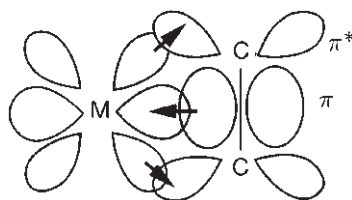


Структура и связь в моноолефиновых комплексах

Координация олефина с переходным металлом — простейший пример π -комплекса. Качественное описание природы связи в таких соединениях основано на модели донорно-акцепторного синергизма (так называемая, модель Дьюара —

Чатта — Дункансона (ДЧД) (*Dewar, Chatt, Duncanson*, 1953) и сходно с представлением связи в фрагменте М—СО.

Донорная компонента (со стороны лиганда) — взаимодействие высшей заполненной связывающей π -орбитали этилена с вакантной орбиталью металла. Акцепторная составляющая — взаимодействие заполненной орбитали металла с вакантной антисвязывающей π^* -орбиталью этилена.



Тенденция координации олефинов определяется σ -акцепторными и π -донорными свойствами металла. Предполагая, что σ -акцепторные свойства коррелируют со **сродством к электрону** ЕА, а π -донорные — с **энергией возбуждения** РЕ (энергия перехода электрона на более высокий электронный уровень), можно использовать эти характеристики атомов и ионов переходных металлов для определения их способности к образованию комплексов с олефинами и другими донорно-акцепторными лигандами.

Высокое сродство к электрону (ЕА) металла приводит к увеличению вклада σ -компоненты М-олефин в химическую связь, тогда как низкое значение энергии возбуждения (РЕ) увеличивает вклад π -компоненты М-олефин. Так, например, Ni^0 является хорошим π -донором, Hg^{2+} — хорошим σ -акцептором, а Pd^{2+} — одновременно хорошим π -донором и хорошим σ -акцептором. На донорно-акцепторные свойства металла по отношению к олефину влияет также природа связанных с ним лигандов.

(*R. S. Nyholm, Proc. Chem. Soc.* **1961**, 273.)

* Электронная конфигурация основного состояния: $\text{Ni}^0 \text{d}^8\text{s}^2$, $\text{Pd}^0 \text{d}^{10}\text{s}^0$, $\text{Pt}^0 \text{d}^8\text{s}^1$.

Атом или ион	Электронная конфигурация	РЕ, эВ	ЕА, эВ
$\text{Ni}(0)^*$	d^{10}	1.72	1.20
$\text{Pd}(0)^*$	d^{10}	4.23	1.30
$\text{Pt}(0)^*$	d^{10}	3.28	2.40
$\text{Rh}(\text{I})$	d^8	1.60	7.31
$\text{Ir}(\text{I})$	d^8	2.40	7.95
$\text{Pd}(\text{II})$	d^8	3.05	18.56
$\text{Pt}(\text{II})$	d^8	3.39	19.42
$\text{Cu}(\text{I})$	d^{10}	8.25	7.72
$\text{Ag}(\text{I})$	d^{10}	9.94	7.59
$\text{Au}(\text{I})$	d^{10}	7.83	9.22
$\text{Zn}(\text{II})$	d^{10}	17.1	17.96
$\text{Cd}(\text{II})$	d^{10}	16.6	16.90
$\text{Hg}(\text{II})$	d^{10}	12.8	16.90

$$\text{PE} \begin{cases} \text{nd}^{10} \rightarrow \text{nd}^9(n+1)\text{p}^1 \\ \text{nd}^8 \rightarrow \text{nd}^7(n+1)\text{p}^1 \end{cases}$$

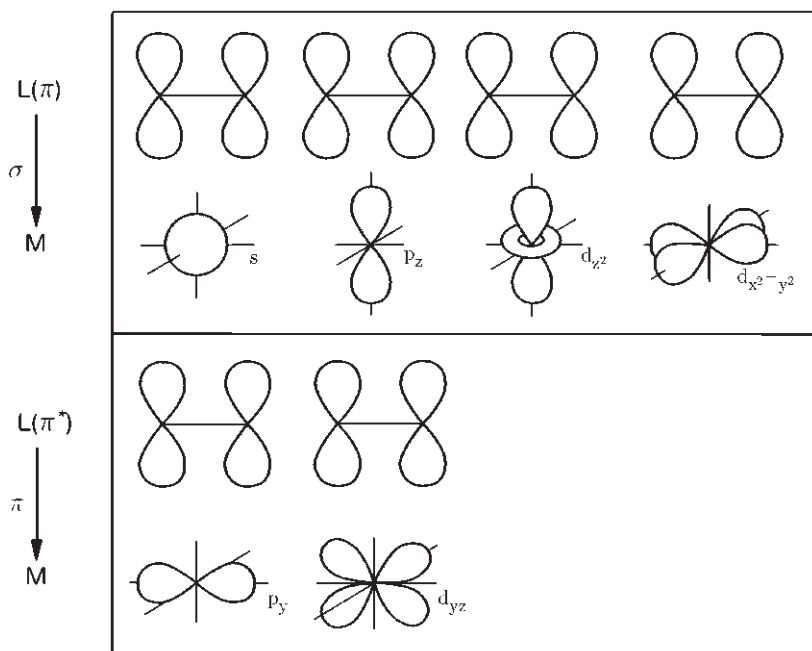
$$\text{EA} \begin{cases} \text{nd}^{10} \rightarrow \text{nd}^{10}(n+1)\text{s}^1 \\ \text{nd}^8 \rightarrow \text{nd}^8(n+1)\text{s}^1 \end{cases}$$

Способность олефина выступать в роли основания Льюиса и кислоты Льюиса при взаимодействии с переходным металлом помогает сохранить низкую полярность связи (принцип электронейтральности). В связи с этим интересно рассмотреть результаты квантовохимических расчетов для некоторых модельных соединений (*Roos*, 1977):

		Вычисленный заряд			
		Ni	C_2H_4	NH_2	NH_3
$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$	“комплекс Ni^{III} ”	+ 0.83	+ 0.02	– 0.43	
$(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_2$	“комплекс Ni^{0*} ”	+ 0.58	– 0.78		+ 0.11

Несмотря на различие в формальных степенях окисления, количественная оценка приводит к весьма сходным зарядам на центральном атоме!

Применение метода молекулярных орбиталей (МО) для анализа фрагмента MC_2 заключается в комбинировании сходных по симметрии орбиталей металла и лиганда:



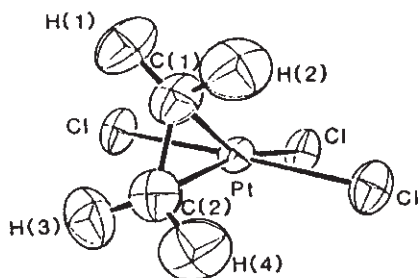
Общепринято, что энергия связи металл–олефин определяется в первую очередь вкладом обратного π -донирования $M \rightarrow$ олефин (*Frenking*, 2000).

Обе компоненты связи, и σ -донорная $M \leftarrow$ олефин и π -акцепторная $M \rightarrow$ олефин, приводят к ослаблению внутрилигандной связи $C=C$. Это вполне очевидно следует из МО-диаграммы, а также проявляется в различии частот валентных колебаний $\nu_{C=C}$ для свободного и координированного этилена:

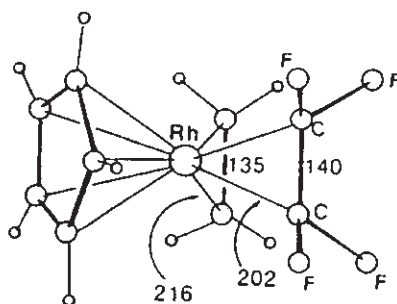
Комплекс	$\nu_{C=C}$, CM^{-1}	Комплекс	$\nu_{C=C}$, CM^{-1}
$[(C_2H_4)_2Ag]BF_4$	1584	$(C_2H_4)Fe(CO)_4$	1551
$[(C_2H_4)_2Re(CO)_4]PF_6$	1539	$[CrFe(CO)_2(C_2H_4)]PF_6$	1527
$[(C_2H_4)PdCl_2]_2$	1525	$K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$	1516
$CrMn(CO)_2(C_2H_4)$	1508	$[(C_2H_4)PtCl_2]_2$	1506
$CrRh(C_2H_4)_2$	1493	свободный C_2H_4	1623

Значительное ослабление связи $C=C$ в комплексе $CrRh(C_2H_4)_2$ — результат одновременного действия сильной донорной и акцепторной компонент связи родий—этилен, что коррелирует со значениями PE и EA для Rh^I (с. 365).

Важным структурным аспектом является **потеря планарности олефина при координации с переходным металлом**. Для замещенных этиленов C_2X_4 эта деформация возрастает с увеличением электроотрицательности X.

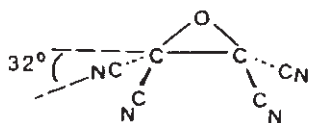


Структура $K[PtCl_3(C_2H_4)]$ (по данным дифракции нейтронов). Длина связи $C-C$ составляет 137 пм, что близко к величине для некоординированного этилена (135 пм). Олефин ориентирован перпендикулярно плоскости $PtCl_3$. Связь $Pt-Cl$, расположенная в *транс*-положении по отношению к олефину, слегка удлинена. Атомы H1–H4, C1 и C2 некопланарны. Угол между двумя плоскостями CH_2 составляет 146° (Bau, 1975).

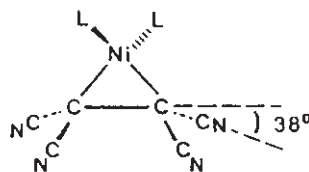


Структура $(Cp)Rh(C_2H_4)(C_2F_4)$ (по данным рентгеноструктурного анализа). Атомы углерода C_2F_4 расположены ближе к металлу, чем атомы углерода этилена. Угол между двумя плоскостями CH_2 в C_2H_4 составляет 138° , в то время как плоскости CF_2 отклонены друг от друга на 106° (Guggenberger, 1972).

Существует определенное структурное сходство между эпоксидом и фрагментом (η^2 -алкен)M, что оправдывает встречающееся описание последнего как метallaциклопропана.



эпоксид

комплекс (η^2 -тетрацианоэтилен)Ni

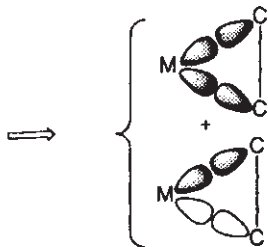
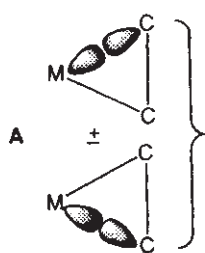
На первый взгляд такая структура мало напоминает модель Дьюара—Чатта—Дункансона. Однако можно показать, что реальная химическая связь представляет собой промежуточный вариант между крайними структурами (Hoffmann, 1979).

локализованные
орбитали

линейная
комбинация

делокализованные
орбитали

приведение
по симметрии



\equiv

\equiv



Металлациклопропановая структура: две локализованные $2e2s$ σ -связи М—С, алкен выступает в качестве дирадикального бидентатного лиганда (непланарен)

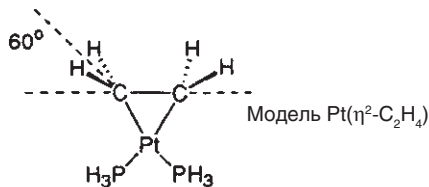
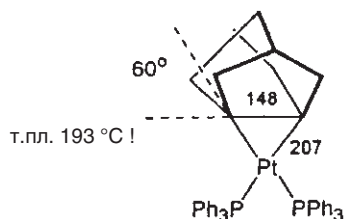
ковалентная связь

Модель Дьюара—Чатта—Дункансона: одна делокализованная $2e3s$ MC_2 σ -связь и одна делокализованная $2e3s$ MC_2 π -связь, алкен выступает в качестве «монодентатного» лиганда (планарен)

донорно-акцепторная связь

В предельном случае **B** атомы углерода имеют sp^2 -гибридизацию (планарный η^2 -этилен, длинная связь М—С, короткая связь С—С), тогда как в структуре **A** p -характер в гибридной орбитали увеличивается (непланарный η^2 -этилен, короткая связь М—С, длинная связь С—С). Отклонение от планарности для координированного этилена должно, таким образом, коррелировать с тенденцией атомов углерода образовывать гибридные орбитали с более высокой долей p -характера, которая возрастает с увеличением электроотрицательности заместителей (правило Бента; *Bent*, 1960). В качестве показательного примера можно привести планарный радикал $CH_3\cdot$ (sp^2) и пирамидальный $CF_3\cdot$ (sp^3).

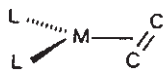
Если η^2 -координация алкенов приводит к пирамидализации атомов углерода, то следует ожидать, что напряженные алкены, в которых уже наблюдается отклонение от планарности, должны образовывать особенно прочные связи с переходными металлами. Это действительно так. Например, в платиновом комплексе трицикло[3.3.1.0^{3,7}]нон-3(7)-ена в самом лиганде наблюдается значительная пирамидализация алкена.



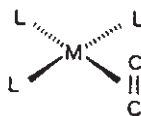
Квантовохимические расчеты простых модельных комплексов с заданными углами пирамидализации указывают на повышение прочности связи металл-алкен с отклонением от планарности (*Borden*, 1991). Это можно объяснить увеличением энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и уменьшением энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) в результате пирамидализации. При этом увеличение энергии связи металл-алкен (в рамках модели ДЧД воздействию подвергаются как σ -, так и π -компоненты) зна-

чительно выше, чем увеличение барьера вращения вокруг оси Pt–алкен (в последнем случае «приносится в жертву» только π -компонента). Высокая энергия связи в фрагменте $M(\eta^2-C_2R_4)$ коррелирует с значительной стабилизацией напряженного алкена (см. *Borden, 1989*)

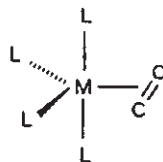
Конформация алкена относительно оси М–лиганд зависит от координационного числа металла, а также от числа валентных электронов:



КЧ 3, 16 ВЭ
 $L_2M(\text{алкен})$
 $L_2M(\text{алкин})$

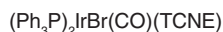
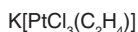
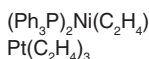


КЧ 4, 16 ВЭ
 $L_3M(\text{алкен})$



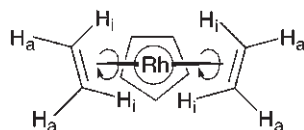
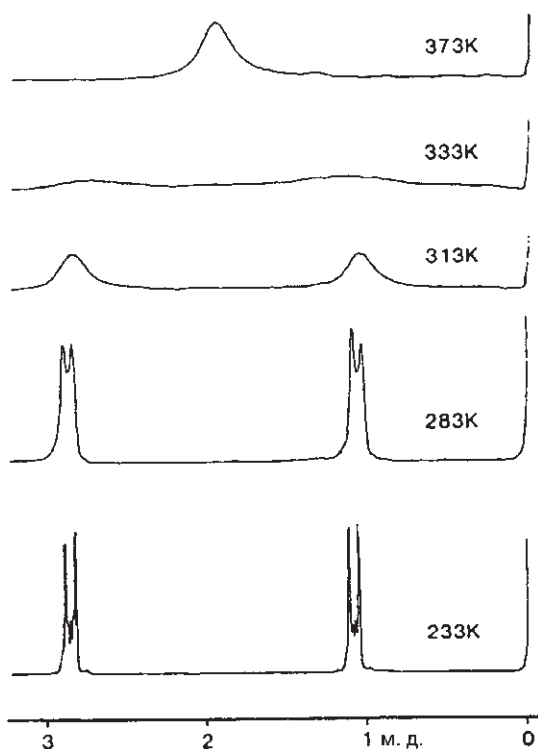
КЧ 5, 18 ВЭ
 $L_4M(\text{алкен})$

Примеры:



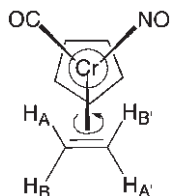
Затрудненное вращение координированных алкенов (и алкинов) часто наблюдается в температурном диапазоне, удобном для измерения с помощью обычной спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C .

Спектры ЯМР 1H (200 МГц) при различных температурах приведены на рисунке для стереохимически нежесткой молекулы $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$:



При быстром вращении вокруг связи металл–лиганд (частота вращения выше, чем расстояние между сигналами в Гц) внутренние протоны (H_i) и внешние протоны (H_a) проявляются как эквивалентные. При низкой температуре это вращение можно «заморозить», в результате чего наблюдается спектр AA'XX'-системы вместо синглетного пика (*Cramer, 1969*).

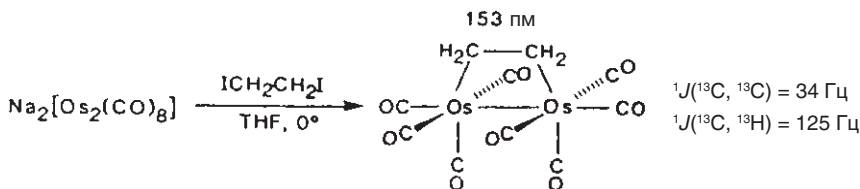
То, что вращение происходит именно вокруг оси связи металл–лиганд, а не вокруг связи C—C в этилене, следует из рассмотрения температурной зависимости спектров ЯМР ^1H хирального этиленового комплекса:



При более высоких температурах спектр $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrCO}(\text{NO})\text{C}_2\text{H}_4$ переходит от системы ABCD к системе AA'BB', т. е. обе пары диастереотопных протонов сохраняют свое различие. Дополнительное вращение вокруг связи C—C в этилене привело бы к спектру типа A_4 (Kreiter, 1974).

Если в одной и той же молекуле присутствуют и лиганды C_2H_4 , и лиганды C_2F_4 (см. структуру на с. 367), вращение вокруг связи оси M— C_2F_4 «включается» при более высокой температуре, чем соответствующее вращение вокруг связи M— C_2H_4 , что указывает на различие в активационном барьере вращения для двух лигандов. Очевидно, что обратное π -донирование M→олефин, которое в основном ответственно за барьер вращения, выше для C_2F_4 , чем для C_2H_4 .

Значительное разнообразие мостиковых комплексов, которое наблюдается для таких лигандов, как CO и $\text{RC}\equiv\text{CR}$, поставило вопрос о том, могут ли **алкены** выступать в роли **мостиковых лигандов**. Первый комплекс, в котором этилен образует мостик между двумя связанными металлическими центрами, был получен Нортоном (Norton, 1982):

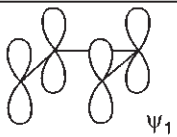
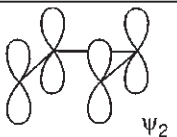
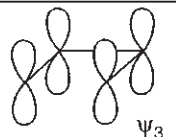
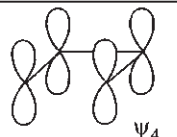
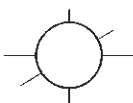
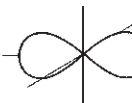

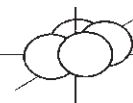
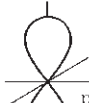


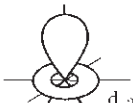


Длина связи C—C и скалярная константа спин-спинового взаимодействия 1J в спектре ЯМР (с. 419) указывают на sp^3 -гибридизацию углеродных атомов этилена, поэтому логично описывать этот комплекс как диосмациклобутан. Это соединение может также служить моделью хемосорбированного этилена на поверхности металла (Norton, 1989).

Строение и химическая связь диолефиновых комплексов

Различие между комплексами с диолефинами с изолированными двойными связями и комплексами с сопряженными диолефинами можно обосновать в рамках теории химической связи. Связь металл–лиганд в комплексах несопряженных диолефинов по природе очень близка к связям в комплексах с моноолефинами. Напротив, сопряженные олигоолефины имеют делокализованные π -МО, обладающие различной энергией и симметрией. Это дает большее количество возможных комбинаций с атомными орбиталями металла, что приводит к более прочным связям металл–углерод.

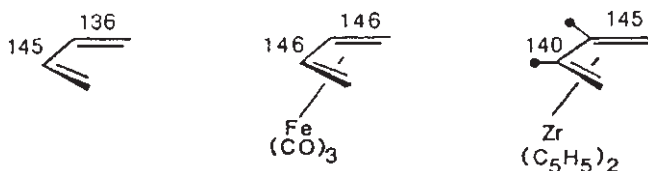
Взаимодействия металл—лиганд в бутадиеновых комплексах:

	σ	π	π	δ
Лиганд	 ψ_1	 ψ_2	 ψ_3	 ψ_4
Металл	 p_z	 p_y	 p_x	 d_{xz}
	 p_z	 d_{yz}	 d_{xz}	
	 d_{z^2}			

Расширяя модель ДЧД, химическую связь в $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{M}$ можно описать компонентами $\psi_1(\sigma) \rightarrow \text{M}$, $\psi_2(\pi) \rightarrow \text{M}$, $\psi_3(\pi) \leftarrow \text{M}$ и $\psi_4(\delta) \leftarrow \text{M}$. Оба π -взаимодействия $\text{M} \rightarrow \text{L}$ приводят к удлинению терминальных связей C—C и укорочению внутренней связи C—C. Это происходит вследствие уменьшения заселенности орбитали ψ_2 , увеличения заселенности орбитали ψ_3 (обратите внимание на узловые плоскости этих лигандных орбиталей). Следует отметить, что возбуждение электронов в свободном бутадиене приводит к сходным изменениям в длинах связей:



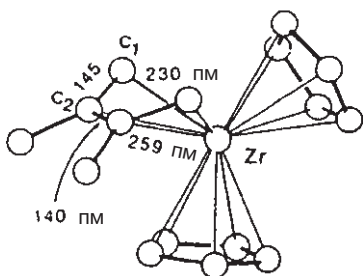
Следующие примеры иллюстрируют влияние координации с переходным металлом на длину внутрилигандных связей:



Не только расстояния С—С, но и константы спин-спинового взаимодействия $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ в спектрах ЯМР ^{13}C также указывают на изменение порядка связей в η^4 -1,3-диеновом лиганде. На основании наблюдаемых КССВ $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ можно предположить, что терминальные атомы углерода имеют промежуточную гибридизацию между sp^2 и sp^3 . Это можно описать с помощью двух резонансных форм:



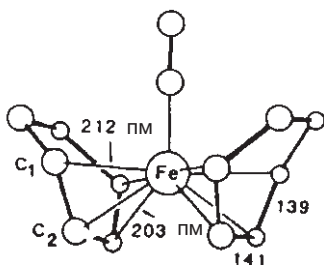
Относительный вклад двух резонансных форм можно оценить на основании расстояний М—С. По этому критерию соединения поздних, богатых электронами переходных металлов следует рассматривать как **π -комплексы**, в то время как аналогичные соединения ранних переходных металлов более похожи на **металлациклопентены**. При таком обобщении, однако, не следует закрывать глаза на природу заместителей в лигандах (см. комплексы с η^2 - C_2X_4 , с. 367).



металлациклопентен

(η^4 -диметилбутадиен) ZrCr_2

$\text{M}-\text{C1}$ (терминальный) < $\text{M}-\text{C2}$ (внутренний)



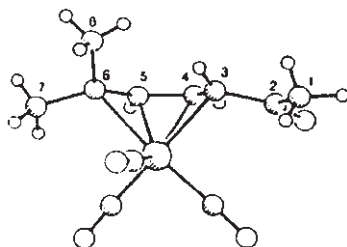
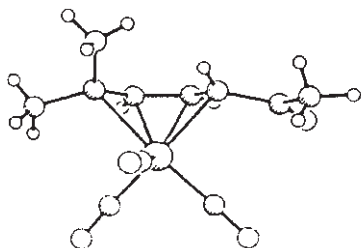
π -комплекс

(η^4 -циклогексадиен) $_2\text{Fe}(\text{CO})$

$\text{M}-\text{C1}$ (терминальный) > $\text{M}-\text{C2}$ (внутренний)

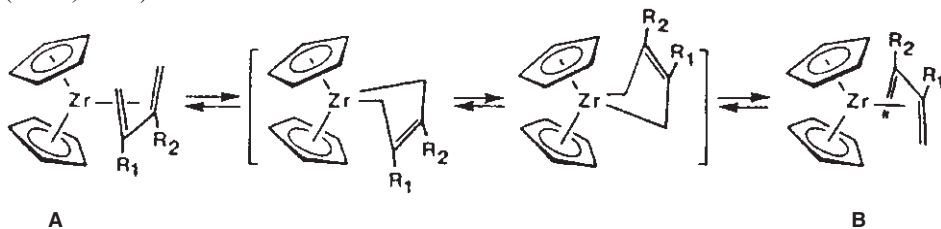
Другие структурные характеристики комплексов типа $(1,3\text{-диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$ можно получить из обширных рентгеноструктурных исследований и спектральных данных. Рассмотрим их на примере структуры трикарбонил[3-6 η -(6-метилгепта-3,5-диен-2-он)]железа (Prewo, 1988):

(Инструкция по использованию трехмерных стереорисунков приведена на с. 97).

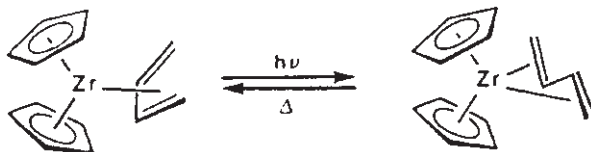


- Терминальные заместители (например, C7 и C8) не копланарны с координированными атомами углерода C3—C6. Отклонение от плоскости составляет $16,6^\circ$ для связи C6—C7 и $52,4^\circ$ для связи C6—C8. Благодаря такому **повороту связи C6—C8** улучшается перекрывание p_π -орбитали атома C6 с $3d$ -орбиталью атома железа.
- Комплексы типа $(1,3\text{-диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$ **конформационно лабильны**. В кристалле их структура представляет собой квадратную пирамиду с карбонильными группами, занимающими апикальную и две базальные позиции. Для соединений с такой низкой симметрией следует ожидать три сигнала в спектре ЯМР ^{13}C от трех неэквивалентных карбонильных групп. Однако обычно при комнатной температуре наблюдается только один сигнал, что указывает на быстрый обмен CO-групп в фрагменте $\text{Fe}(\text{CO})_3$. Этот процесс можно «выморозить» при низких температурах (Takats, 1976). Наиболее адекватно экспериментальные данные можно объяснить исходя из модели вращения вокруг оси *псевдо*-симметрии C_3 фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_3$ при сохранении планарности олефина («турникетный» механизм).
- Комплексы типа $(1,3\text{-диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$ **конфигурационно стабильны**, т. е. прохиральные диолефины образуют хиральные комплексы, которые можно разделить на энантиомеры.

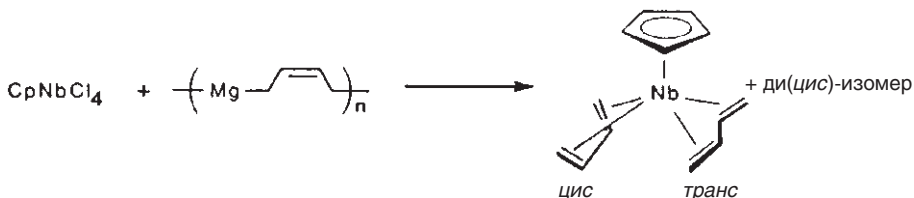
В отличие от соответствующих комплексов $(\text{диен})\text{Fe}(\text{CO})_3$ диолефиновые комплексы циркония являются **конфигурационно нежесткими**. Оба цикlopентадиенильных кольца становятся эквивалентными в шкале времени ЯМР вследствие быстрой переориентации диолефина (вероятно, через σ -связанный металациклопентеновый интермедиат). Если R_1 и R_2 различаются, тогда структуры **A** и **B** являются энантиомерами, а перегруппировка приводит к рацемизации (Erker, 1982):



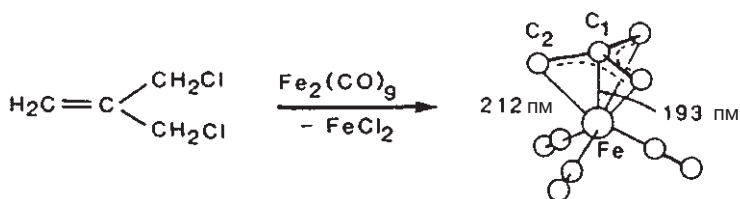
Среди цирконийорганических комплексов имеется редкий пример *s-транс*-конфигурации координированного бутадиена (Erker, 1982):



Данные спектроскопии ЯМР ^1H показывают, что в комплексе $\text{CpNb}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2$ одновременно сосуществуют *цис*- и *транс*-форма бутадиена (Yasuda, 1988):



Триметиленметан — изомер бутадиена — стабилен только в случае координации с переходным металлом (*Emerson*, 1966):

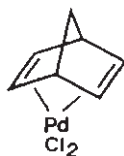
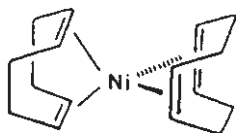


Различие длин связей Fe—C свидетельствует о том, что триметиленметан сохраняет свою планарность и внутрилигандное π -сопряжение.

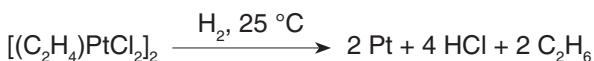
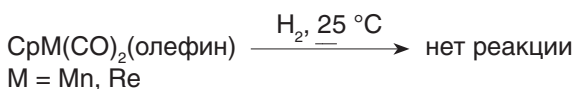
Реакции несопряженных олефиновых комплексов

Термодинамическая стабильность этих комплексов сильно зависит от природы олефина:

- Электроноакцепторные **заместители** увеличивают стабильность комплексов, тогда как электронодонорные уменьшают ее.
- В случае *цис/транс*-изомеров более прочный комплекс всегда образуется с *цис*-олефином.
- Комплексы олефинов с **напряженными циклоалкенами**, такими как циклопропен, *транс*-циклооктен и норборнен, удивительно стабильны (ср. с. 368).
- Вследствие **хелатного эффекта** очень высокой стабильностью отличаются комплексы, в которых изолированные двойные связи находятся в цикле с благоприятной геометрией. *Примеры:*



Окислительно-восстановительное поведение олефиновых комплексов довольно трудно обобщить. *Например:*



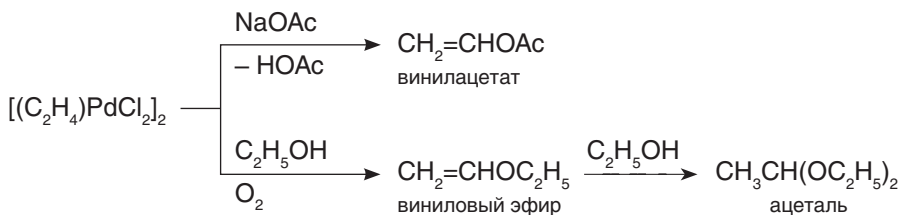
Наиболее характерной для моноолефиновых комплексов является **реакция замещения лиганда**, которая во многих случаях проходит в мягких условиях и представляет собой важный метод синтеза комплексов переходных металлов с низкой термической стабильностью:



(*Wilke*, 1967)

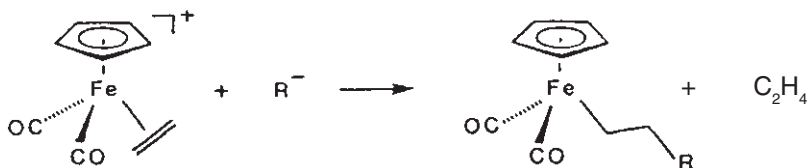
первый комплекс с O_2 ; стабилен ниже -5°C

Для синтеза интерес представляет также поведение некоторых олефиновых комплексов металлов по отношению к **нуклеофильным реагентам**. Эта реакция была хорошо исследована для димерных (олефин)палладийхлоридов:



Технологически важная реакция окисления олефинов в вакер-процессе проходит через промежуточные (этилен)палладиевые комплексы (с. 612).

Комплексы типа $[\text{CrFe}(\text{CO})_2(\text{олефин})]^+$ реагируют с различными нуклеофилами с последующей π, σ -перегруппировкой связи металл—лиганд и образованием стабильных нейтральных алкилметаллов (Rosenblum, 1974):

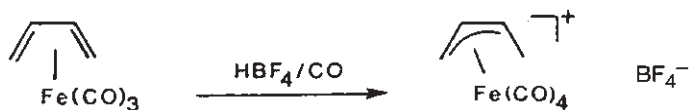


Взаимодействие алкенов с карбеновыми комплексами металлов может инициировать метатезис алкенов, что детально обсуждается в разд. 18.10.

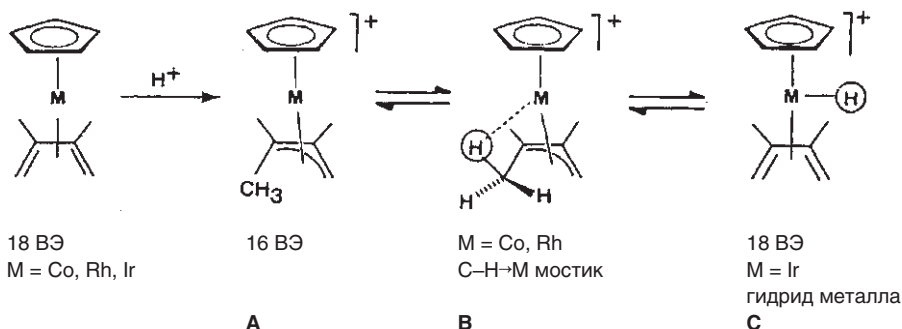
Реакции комплексов с сопряженными ди- и олигоолефинами

Координированные с металлом ди- и олигоолефины обладают низкой реакционной способностью по сравнению с аналогичными свободными молекулами. В частности, они не подвергаются каталитическому гидрированию и не вступают в реакцию Дильса—Альдера. Хотя эти соединения устойчивы к окислению, они могут реагировать с такими **электрофилами**, как протон.

Если протон присоединяется к координированному атому углерода, а не к атому металла, координационная сфера должна быть дополнена двухэлектронным лигандом, например, CO:

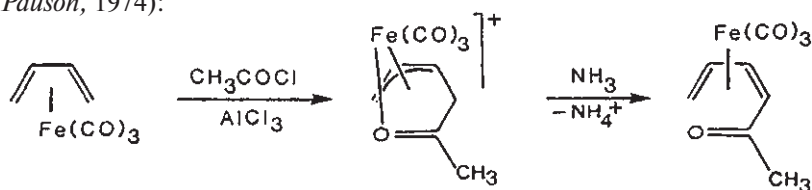


Другая возможность компенсировать электронный дефицит атома металла — образование мостика $\text{C}-\text{H}-\text{M}$. Протонированный диолефиновый комплекс (форма **A**) существует в динамическом равновесии с формами **B** и **C**. При низких температурах для $\text{M} = \text{Co}$, Rh доминирует форма **B**, а для $\text{M} = \text{Ir}$ — форма **C** (Salzer, 1987):

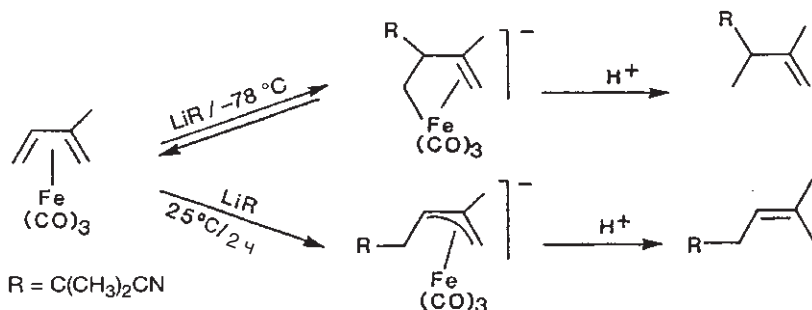


Форма **B** — пример агостического взаимодействия (с. 272).

Ацилирование по Фриделю—Крафтсу комплексов типа (диен)Fe(CO)₃ также начинается с электрофильной атаки терминального атома углерода лиганда (Pauson, 1974):

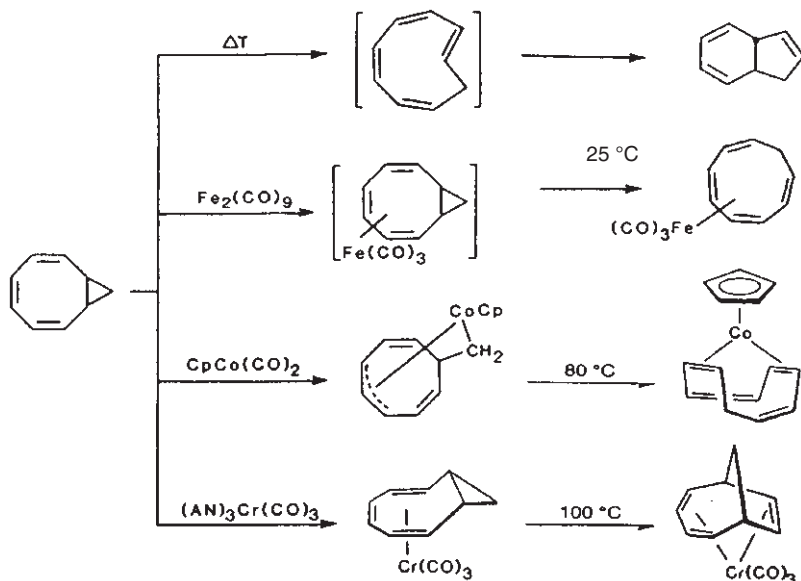


Кроме реакций электрофильного присоединения для синтеза представляет интерес **нуклеофильное присоединение** к координированным олефинам. При -78°C литийорганические реагенты атакуют (изопрен)Fe(CO)₃ исключительно по внутреннему незамещенному атому углерода. Поскольку такое присоединение является кинетически контролируемым и обратимым процессом, нагревание до комнатной температуры приводит к образованию термодинамически более предпочтительного аллильного комплекса. Анионные комплексы стабильны только в растворе, поэтому их структуру определяют с помощью анализа продуктов после гашения реакционной смеси водой (Semmelhack, 1984):



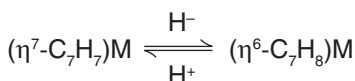
Координированные олигоолефины, как и свободные алкены, могут претерпевать **валентную изомеризацию**. Однако правила Вудворда—Хоффмана, которые часто используют для органических соединений, неприменимы к комплексам переходных металлов. Протекание реакции в основном контролируется природой металлоорганического фрагмента и его координационными

ми предпочтениями. В качестве иллюстрации можно привести бицикло[6.1.0]-нонатриен и его комплексы:



Комплексы железа и кобальта содержат лиганд циклононатетраен, который крайне нестабилен в свободном состоянии. В случае кобальта удается выделить интермедиат, имеющий σ, π -координацию, что указывает на первоначальное внедрение фрагмента CpCo в циклопропановое кольцо. Валентная изомеризация комплекса с фрагментом $\text{Cr}(\text{CO})_3$ протекает по другому механизму.

Интенсивно исследовался и такой олигоолефин, как циклогептатриен C_7H_8 . Циклогептатриеновые и циклогептатриенильные комплексы весьма сходны, что отражается в их легком взаимопревращении:

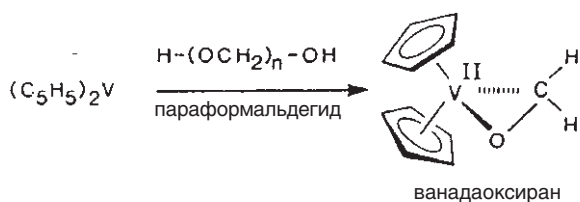


Такие комплексы рассматриваются совместно в разд. 15.4.5.

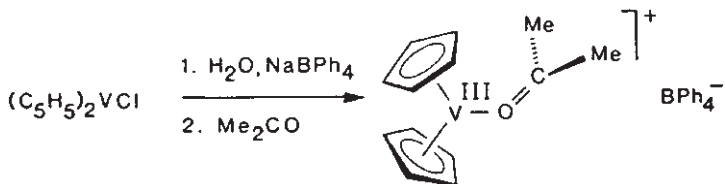
Уникальное поведение демонстрирует циклооктатетраен C_8H_8 . Этот лиганд может координироваться как несколькими, так и всеми четырьмя двойными связями, причем с d- и f-элементами он образует комплексы как в планарной (π -ароматический лиганд $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$), так и в непланарной форме. Координационная химия C_8H_8 дополнительно рассмотрена в разд. 15.4.6 и 17.2.

15.1.2. Гетероалкеновые комплексы

Ранее мы уже упоминали комплексы переходных металлов с силаэтиленом (с. 146) и дисилаэтиленом (с. 152). С точки зрения координационной химии представляется разумным рассматривать и органические карбонильные соединения как гетероалкены (формальдегид = оксаэтен). Способ связывания по типу η^1 -винил и η^2 -алкен для олефинов, таким образом, соответствует терминальному ($\kappa^1\text{-O}$) и боковому связыванию ($\eta^2\text{-C, O}$) карбонильной группы:



Частоты колебаний в ИК-спектре этого η^2 -C,O-комплекса ($\nu_{\text{CO}} = 1160 \text{ см}^{-1}$) сильно сдвинуты в сторону меньших волновых чисел (меньшей жесткости связи C—O) по сравнению со свободным формальдегидом CH_2O ($\nu_{\text{CO}} = 1746 \text{ см}^{-1}$) (Floriani, 1982).

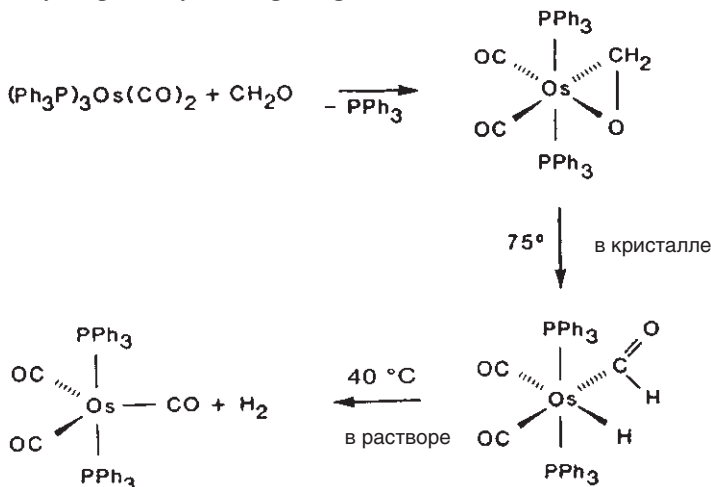


С другой стороны κ^1 -O-координация кетона с электронодефицитным катионом $[\text{Cr}_2\text{V}]^+$ только умеренно ослабляет связь C=O ($\nu_{\text{CO}} = 1660 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с 1715 см^{-1}), поскольку обратное π -донирование M→L в этом случае отсутствует (Floriani, 1981).

Вследствие вероятного участия в процессе Фишера–Тропша (с. 618) формальдегидные и формильные комплексы привлекают заметное внимание. Вместе с тем, ключевая стадия их образования — внедрение CO в связь M—H — термодинамически невыгодна и обычно не происходит самопроизвольно.

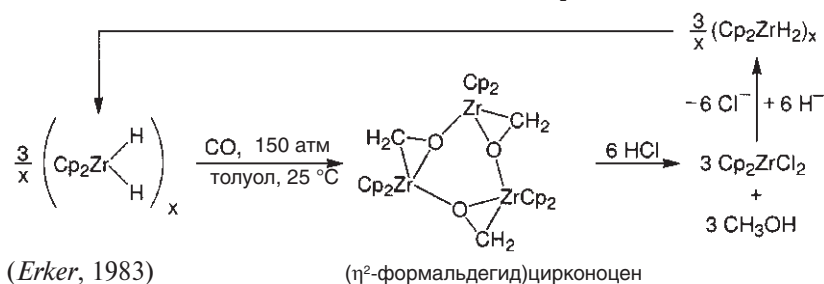


Образование свободного формальдегида из H_2 и CO также эндотермично, $\Delta H^\circ = +26 \text{ кДж/моль}$. Действительно, Ропер (Roper, 1979) обнаружил реакцию, обратную процессу Фишера–Тропша:

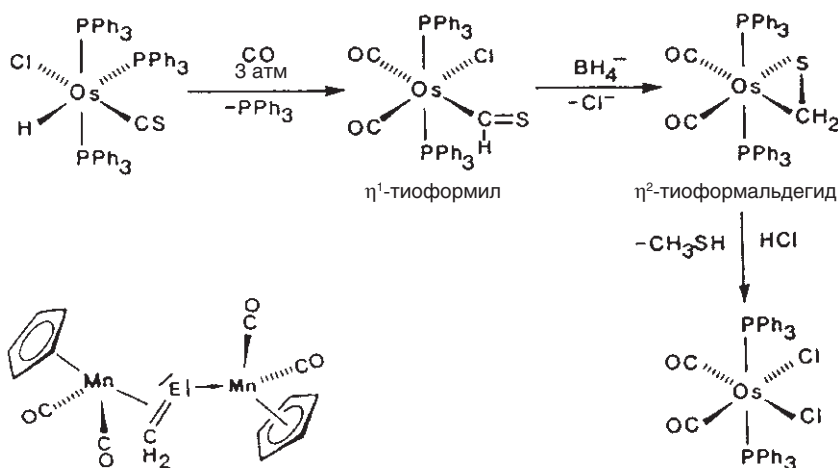


Образование тримерного (η^2 -формальдегид)цирконоцена из дигидрида цирконоцена и CO происходит в том же направлении, что и процесс Фишера–Тропша ($2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$). Расщепление комплекса под действием HCl сопрово-

ждается окислением Zr и дает метанол. Однако в такой реакции участвуют 6 H⁺ и 6 H⁻, на получение которых из шести молекул H₂ требуется много энергии:



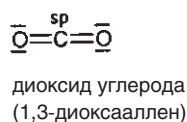
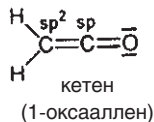
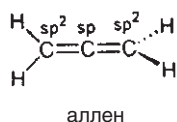
Убедительным примером стабилизации реакционноспособных молекул при образовании комплекса является получение производных гетероформальдегидов H₂C=E (E = S, Se, Te) в качестве лигандов. Эти молекулы образуются в координационной сфере металла (Roper, 1978):



Амбидентная природа лигандов становится очевидной в мостиковой координации, где и электронная пара π-связи C=E, и неподеленная пара электронов элемента участвуют в образовании связи с металлом (E = S, Se, Te) (Herrmann, Herberhold, 1983).

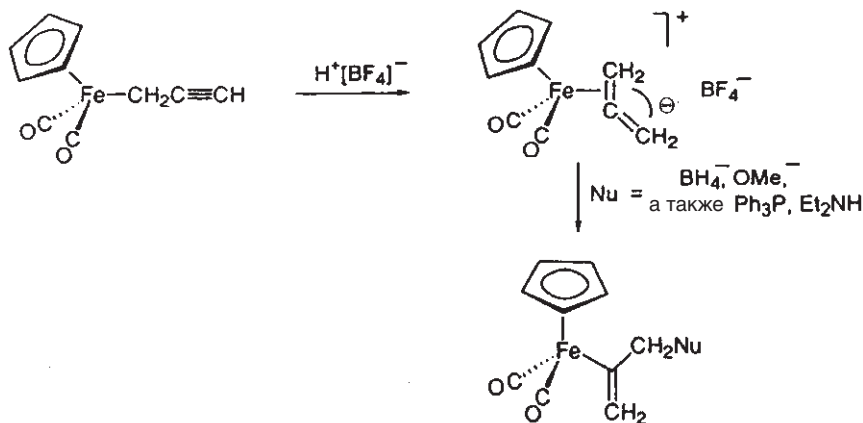
15.1.3. Гомо- и гетероалленовые комплексы

Замещение одной или обеих метиленовых групп аллена атомами кислорода приводит к лигандам, координационная химия которых более разнообразна и важна, чем самого аллена.



Алленовые комплексы

Один из методов получения алленовых комплексов заключается в протонировании пропаргильных производных:

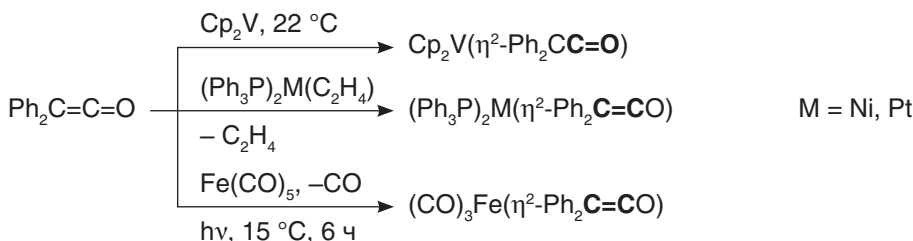


Как и в случае простых алкенов, координация алленов с переходными металлами приводит к изменению гибридизации атомов углерода и изгибу фрагмента C_3 . Для тетраметилпроизводного $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^2-\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{CMe}_2)]^+$ угол составляет $\theta = 146^\circ$ (Foxman, 1975). Интересно, что этот комплекс обладает динамической структурой. Согласно данным ЯМР ^1H четыре метильные группы становятся эквивалентными с повышением температуры, что подразумевает вращение вокруг оси Fe –аллен и перемещение фрагмента $\text{CrFe}(\text{CO})_2$ между двумя ортогональными алкеновыми связями. η^2 -Аллены подвергаются нуклеофильной атаке в основном по терминальному координированному атому углерода, что приводит к образованию винильных комплексов (Wojcicki, 1975).

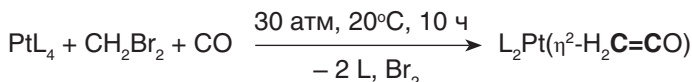
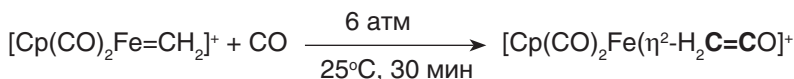
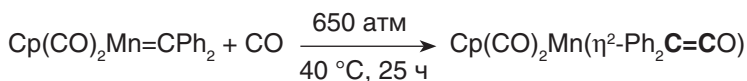
Кетеновые комплексы

В свободном состоянии кетены (оксааллены) весьма реакционноспособны и стремятся к олигомеризации и полимеризации. Взаимодействие с переходными металлами сильно ослабляет эту тенденцию. Координация кетена возможна как по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, так и по двойной связи $\text{C}=\text{O}$ (в формулах, приведенных ниже, η^2 -координированный фрагмент выделен жирным шрифтом). Методы получения также разнообразны, как и структуры этих комплексов.

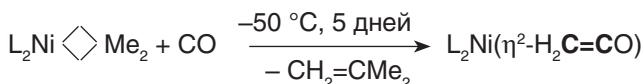
- Присоединение кетенов к координационно-ненасыщенным соединениям:



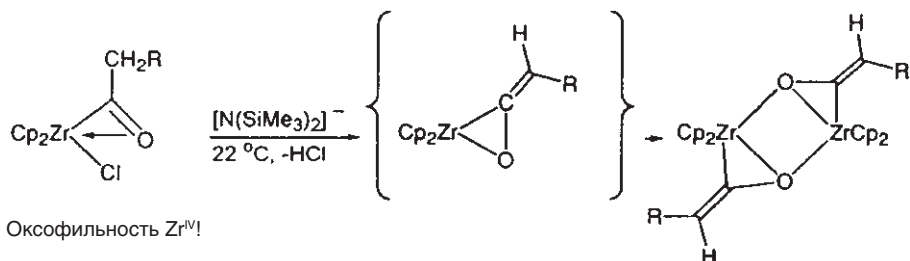
- Карбонилирование карбеновых комплексов:



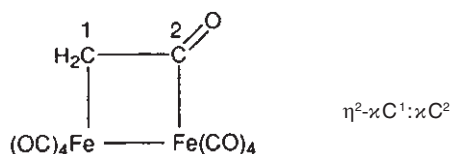
(через карбеновые интермедиаты)



- Депротонирование ацильного комплекса:



Таким образом, низковалентные средние и поздние переходные металлы предпочитают $\eta^2\text{-C,C}$ -координацию, тогда как ранние, оксофильные переходные металлы связаны с кетенами предпочтительно по $\eta^2\text{-C,O}$ -типу. Кетены могут также выступать в роли мостиковых лигандов:



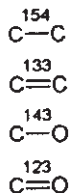
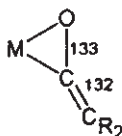
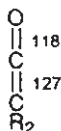
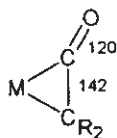
Как и η^2 -аллены, η^2 -кетены также становятся нелинейными при координации с переходным металлом. Длины связей ожидаемо удлиняются:

 $\eta^2(\text{C,C})$

свободный

 $\eta^2(\text{C,O})$

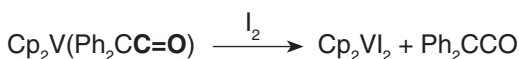
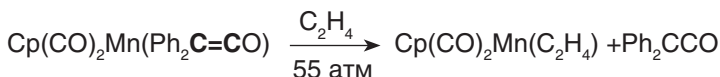
для сравнения:



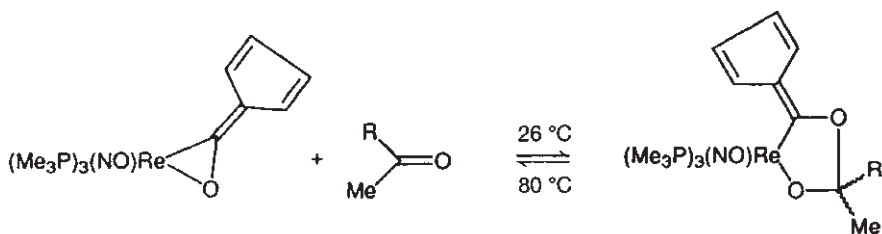
Комплексы с координацией по типу $\eta^2(\text{C,C})$ и $\eta^2(\text{C,O})$ трудно различить с помощью ИК-спектроскопии. Однако для этого можно использовать спектроскопию ЯМР ^{13}C , поскольку магнитное экранирование терминального атома С очень чувствительно к соотношению вкладов s- и p-орбиталей в его гибридизацию.

Реакционная способность комплексов с кетенами также удивительно разнообразна. Это можно проиллюстрировать следующими примерами:

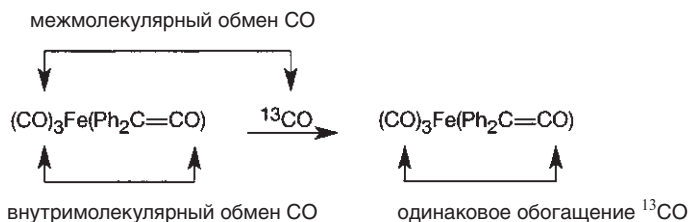
- Замещение кетеновых лигандов:

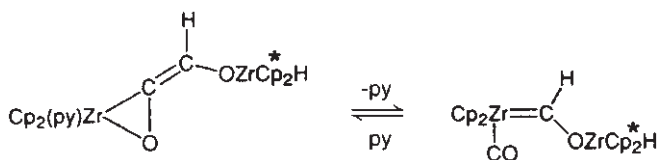


- Внедрение (расширение цикла):



- Декарбонилирование координированных кетенов:

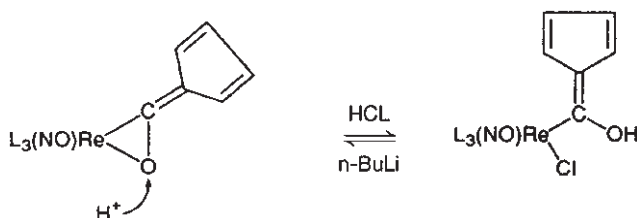




- Нуклеофильная атака кетеновых лигандов:



- Электрофильная атака кетеновых лигандов:



Комплексы диоксида углерода

Координация CO_2 (**1,3-диоксааллена**) с переходными металлами представляет собой значительно более важный процесс, чем описанная выше химия кетенов. Диоксид углерода — чрезвычайно распространенное вещество* и, кроме того, потенциальный строительный C_1 -блок, однако его использование осложняется трудностью восстановления.



Высокий отрицательный потенциал восстановления, который отражает прочность связи $\text{C}=\text{O}$, можно снизить с помощью вспомогательных реакций, например активации CO_2 при координации с металлом. Поэтому химия комплексов CO_2 является весьма актуальной областью исследований.

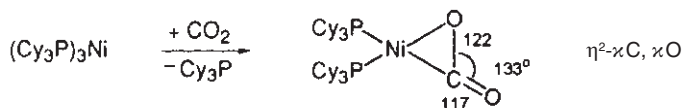
Координационно-ненасыщенный металлофрагмент ML_n может координировать молекулу CO_2 по трем положениям (*Leitner*, 1996):

$\delta - \text{IOI}$	по атому кислорода — $\eta^1\text{-}\chi\text{O}$ -тип, ML_n = электроноакцепторная кислота Льюиса
116 пм	по связи $\text{C}=\text{O}$ — $\eta^2\text{-}\chi\text{C}, \chi\text{O}$ -тип, ML_n = σ -акцептор/ π -донор
$\delta + \text{C}$	по атому углерода — $\eta^1\text{-}\chi\text{C}$ -тип, ML_n = электронодонорное основание Льюиса
$\delta - \text{IOI}$	

* Антропогенная эмиссия CO_2 в 1989 г. составляла $4 \cdot 10^9$ т. Основным источником CO_2 является промышленное производство H_2 по реакциям $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$. Антропогенная эмиссия сравнима с количеством CO_2 , выделяемым термитами (*Crutzen*, 1982).

Приведенная корреляция найдена для **ряда синтезированных комплексов с CO₂**, однако координация по типу $\kappa^1\text{O}$ наблюдается только при низких температурах в инертной матрице (*Пример*: (CO)₅W—OCO).

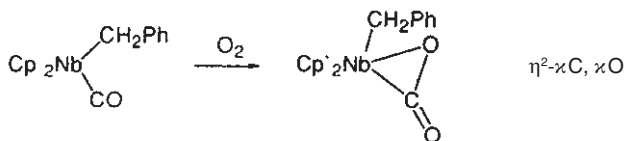
• **Замещение:**



(Aresta, 1975)

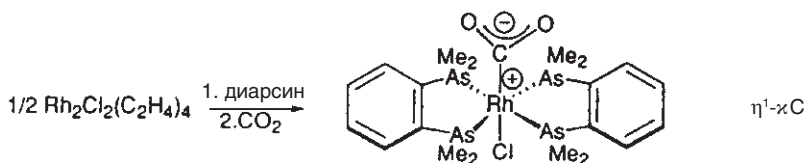
В планарном комплексе Ni⁰ лиганд CO₂ изогнут, а длины связей C—O соответствуют структуре металлацикла. CO₂ легко замещается на P(OPh)₃ и даже вытесняется током аргона. Таким образом, связь $\eta^2(\text{C},\text{O})\text{—Ni}$ слабая.

• **Окисление CO внутри координационной сферы:**



(Nicholas, 1992)

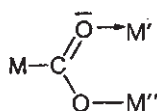
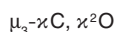
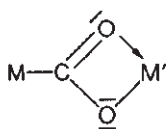
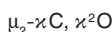
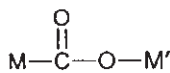
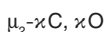
• **Присоединение CO₂ к богатому электронами фрагменту:**



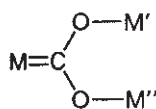
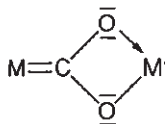
(Herskovitz, 1983)

Рентгеноструктурный анализ играет особенно важную роль в **определении структуры** комплексов с CO₂, так как ИК-спектроскопия редко дает абсолютно надежные результаты. Спектроскопия ЯМР ¹³C полезна только при одновременном анализе химических сдвигов и констант спин-спиновой взаимоделиствия ²J через металл. В случае пары комплексов (R₃P)₂Ni(η¹-OCO) и (R₃P)₂Ni(η²-CO₂) спектроскопия ЯМР ³¹P указывает на динамическую структуру, поскольку два фосфиновых лиганда проявляются в спектре как эквивалентные при T > 240 K (Aresta, 1992).

Разнообразие типов координации CO₂ возрастает за счет его способности выступать в качестве мостикового лиганда. Приведем в самом общем виде обнаруженные структуры (см. также Leitner, 1996):



металлокарбоксилат



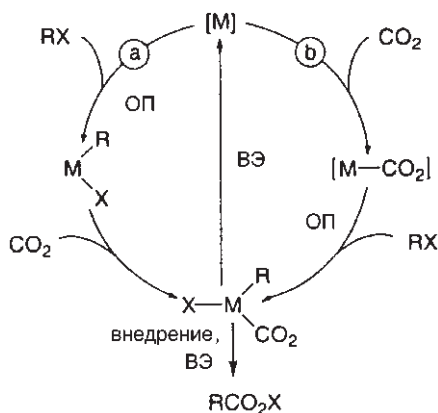
диоксокарбен

Координация М с центральным атомом С приводит к появлению относительно высокого отрицательного заряда на терминальных атомах О и к увеличению их нуклеофильности, что усиливает координацию с М' и М''.

Образование металлокарбоксилатных или диоксокарбеновых соединений определяется электронными свойствами фрагментов, содержащих металлы М, М' и М''. Кроме рентгеноструктурного анализа для определения строения таких комплексов можно использовать спектроскопию ЯМР ^{13}C .

CO_2 в качестве синтетического строительного C_1 -блока

С точки зрения органического синтеза наиболее важными и перспективными реакциями являются те, в которых термодинамически стабильные и кинетически инертные молекулы CO_2 можно активировать и использовать для образования новых связей C-X . Возможная рабочая схема этого процесса представлена следующим каталитическим циклом:



$[\text{M}]$ – каталитически-активный, координационно-ненасыщенный металлофрагмент

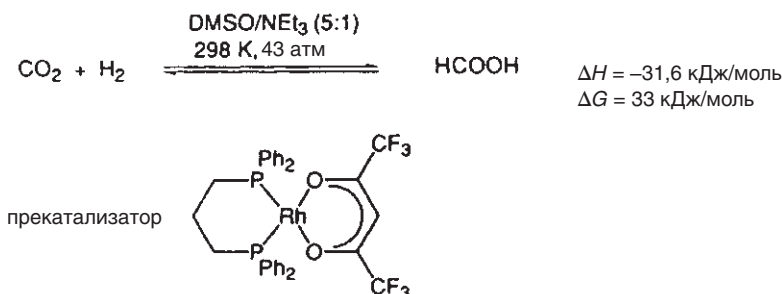
ОП – окислительное присоединение

ВЭ – восстановительное элиминирование

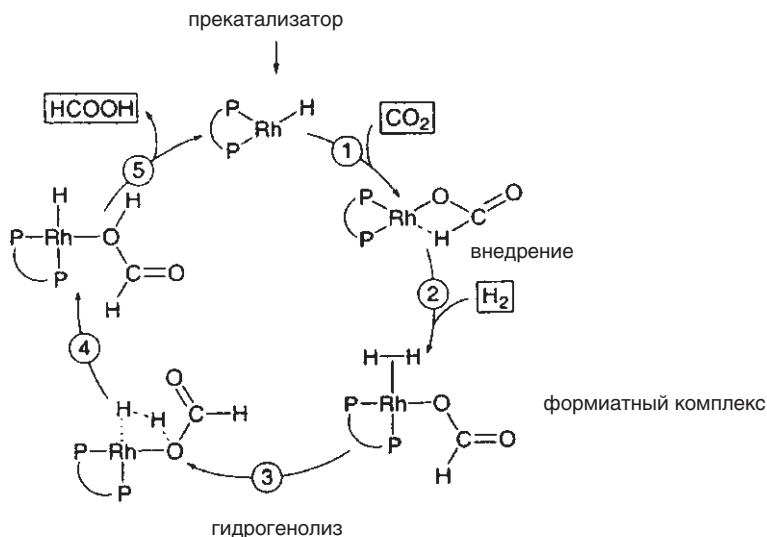
Однако до настоящего времени этот процесс еще не реализован.

Ни в одной из известных реакций с участием CO_2 в качестве синтетического блока не было обнаружено классического комплекса M-CO_2 . Вместо этого

наиболее вероятный механизм представляет собой внедрение CO_2 в реакционноспособную связь $\text{M}-\text{X}$. При этом нуклеофильная атака X по акцепторному атому углерода молекулы CO_2 представляется более значимой, чем координация с металлом. Это иллюстрирует синтез муравьиной кислоты гидрированием CO_2 (Leitner, 1997):



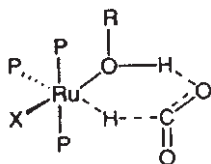
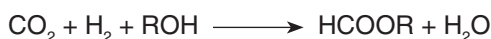
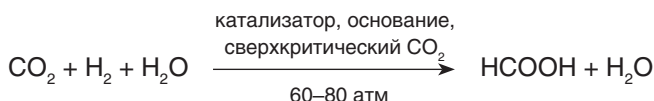
Высокое давление и присутствие амина делает эту реакцию возможной с точки зрения термодинамики. Присутствие H_2 и основания также способствует превращению прекатализатора в каталитически активное соединение $(\text{P}-\text{P})\text{RhH}$. Проведенное недавно кинетическое и квантовохимическое исследование указывает на следующий цикл гидрирования CO_2 :



Как следует из схемы, процесс начинается не с $\eta^2\text{-CO}_2$ -координации, т.е. на начальном этапе ① участвует связь $\text{Rh}-\text{H}$. Далее следует отметить, что форматный комплекс, образовавшийся на стадии ①, реагирует с H_2 не по классической схеме окислительного присоединения/восстановительного элиминирования, а по схеме метатезиса σ -связи, в котором сохраняется степень окисления Rh^{I} . Лимитирующей считается стадия выделения продукта HCOOH ⑤.

Недавно было показано, что **гомогенное каталитическое гидрирование CO_2 в сверхкритическом CO_2** является весьма эффективным и, в принципе, реализуемым в промышленности процессом (Noyori, 1996). Главные преимущества этой новой среды — высокая растворимость H_2 и слабая сольватация катализатора в сверхкритическом CO_2 .

Подходящими катализаторами для такой реакции являются комплексы типа (фосфин) Ru^{II} . Кроме самой муравьиной кислоты в этом процессе можно получать ее эфиры и формамиды.



Присутствие соединений с кислотным атомом водорода также ускоряет синтез муравьиной кислоты. В вероятной структуре переходного состояния молекула CO_2 фиксируется посредством водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ и гидридного мостика $\text{Ru}-\text{H}-\text{C}$. Затем происходит **внедрение CO_2 в связь $\text{Ru}-\text{H}$** и образование промежуточного формиатного комплекса.

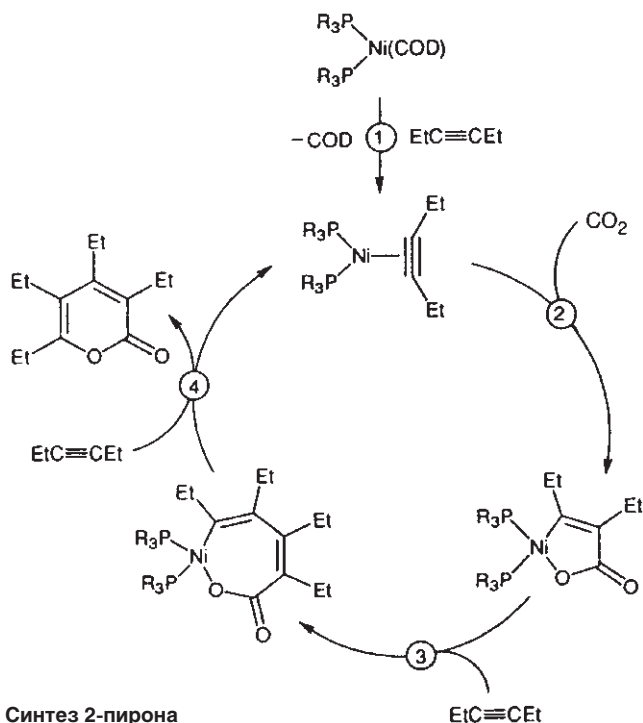
«Активация CO_2 », таким образом, основывается не на прямой η^2 -координации CO_2 по центральному атому металла, а на поляризации двойной связи $\text{C}=\text{O}$ с помощью водородной связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, которая увеличивает электрофильность центрального атома углерода в CO_2 . Аналогичную роль приписывают также координированной воде в энзиме *карбоангидразе*, который катализирует реакцию $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Критической стадией является внедрение CO_2 в связь $\text{Zn}-\text{OH}$ энзима.

Внедрение CO_2 в связь $\text{M}-\text{C}$ играет центральную роль при использовании диоксида углерода как строительного блока C_1 в реакциях образования $\text{C}-\text{C}$ связи:



Остаток R образуется из реагента Гриньяра или литийорганического соединения (а те в свою очередь — из арил- или алкилгалогенида).

В промышленных процессах в качестве реагентов для сочетания используют преимущественно алкены и алкины. Пример — синтез 2-пирона в среде сверхкритического CO_2 при катализе Ni^0 (Walther, 1998):



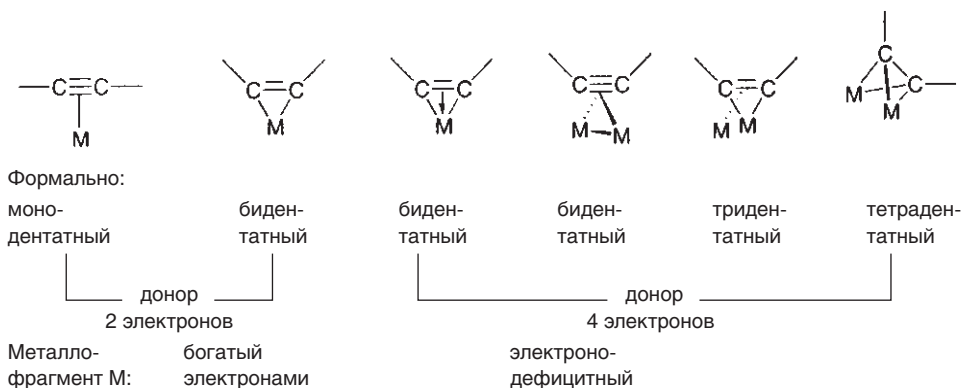
Если вместо $(R_3P)_2Ni(\text{гексин-3})$ использовать комплекс $(R_3P)_2Ni(\eta^2-CO_2)$, то 2-пирон не образуется. Следовательно, каталитический цикл начинается с координации гексина-3, а не CO_2 ①. Затем следует внедрение CO_2 ②, внедрение $EtC\equiv CEt$ ③ и, наконец, высвобождение пирона ④.

Для обсуждения олигомеризации алкинов на металлах следует более детально рассмотреть химию алкиновых комплексов, что и сделано в следующем разделе.

15.2. Алкиновые комплексы

К наиболее важным аспектам металлоорганической химии алкинов относятся каталитическая **циклоолигомеризация ацетиленов** и **реакции алкинов с карбонилами металлов**, приводящие к разнообразным продуктам. Различные **типы координации** часто классифицируют на основе дентатности лигандов. Эта классификация в какой-то степени является неоднозначной, поскольку зависит от выбора типа связи. Аналогичная ситуация возникает при описании комплексов алкенов как « π -комплексов» или как «металлациклопропанов» (с. 368).

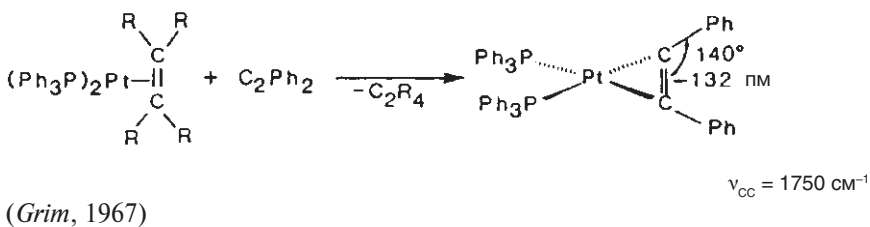
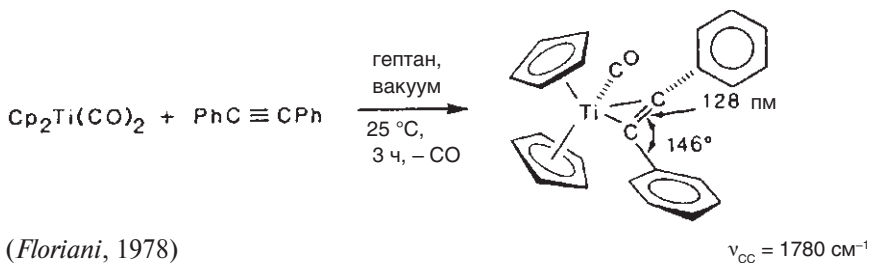
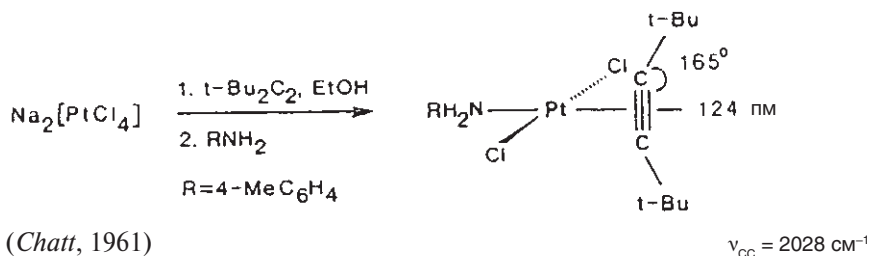
В алкиновых производных существует вторая π -связь, перпендикулярная плоскости МСС. Она может выступать в роли дополнительного донора π -электронов по отношению к обедненному электронами фрагменту $[L_nM]$. Алкин в этом случае становится четырехэлектронным (4e) лигандом.



15.2.1. Гомоалкиновые комплексы

Алкины как доноры двух электронов

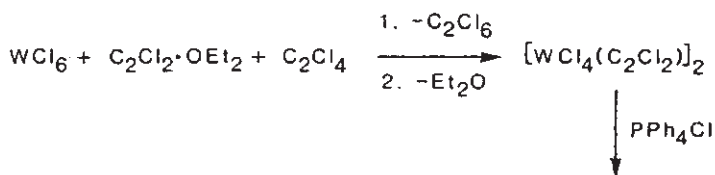
Среди **препаративных методов** доминируют реакции замещения:



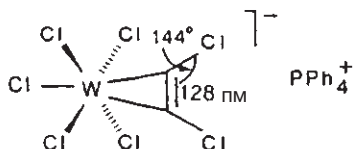
Длины СС-связей алкинов, координированных с переходными металлами, находятся в широком диапазоне — от свободной двойной $d(C=C) = 134$ пм до свободной тройной связи $d(C\equiv C) = 120$ пм. Следует отметить корреляцию между $d(CC)_{\text{коорд}}$, углом Θ_{CCR} и частотой колебаний ν_{CC} (для свободного алкина $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2190\text{--}2260$ см $^{-1}$ в зависимости от заместителя).

Комплекс $(PPh_3)_2Pt(Ph_2C_2)$ разумно представить как **металлациклопропен**, поскольку алкин в этом случае формально занимает два координационных места.

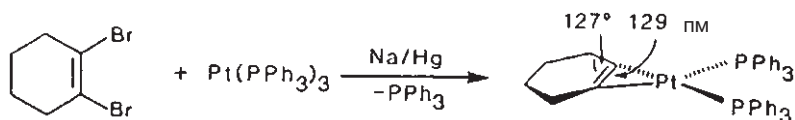
Как и в случае алкенов, стабильность алкиновых комплексов увеличивается с возрастанием электроноакцепторного характера заместителей X в $XC\equiv CX$. Так, галогензамещенные ацетилены (взрывчатые в свободном виде) можно стабилизировать при образовании комплекса (*Dehnicke*, 1986):



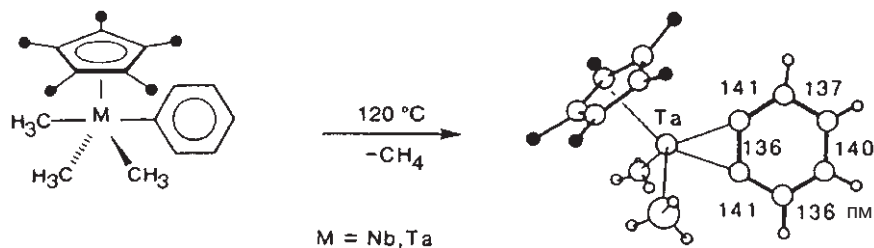
Этот пример показывает, что алкины могут координироваться с переходными металлами в высоких степенях окисления. Изучение таких комплексов помогает понять механизм каталитической полимеризации алкинов с использованием WCl_6 (ср. *Masuda*, 1984).



Даже нестабильный в свободном виде циклогексин можно получить в виде координированного лиганда. Стабилизация происходит за счет отклонения от линейности фрагмента $C-C\equiv C-C$, которое претерпевают алкины при координации с металлами, что в свою очередь приводит к ослаблению напряжения цикла (*Whimp*, 1971):

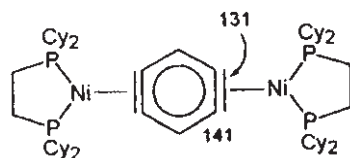


Не менее интересна координация арина (дегидробензола) C_6H_4 , который также нестабилен в форме свободной молекулы (*Schrock*, 1979):



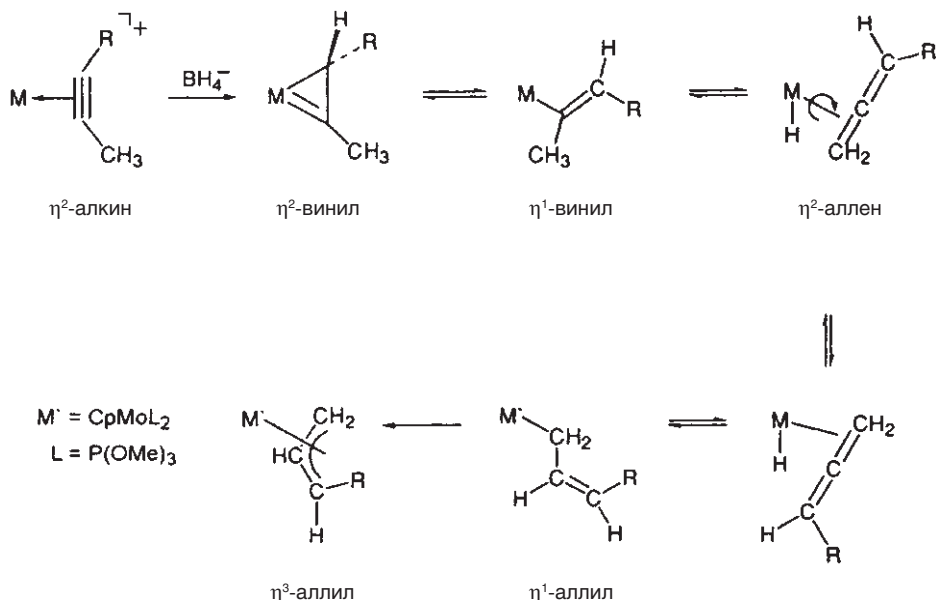
Длины СС-связей в ароматическом кольце η^2 -аринового фрагмента альтернируют (D_{3h} -симметрия), при этом длина координированной связи не сильно отличается от двух других коротких СС-связей. Описание этого комплекса как π -аринового или, наоборот, металабензоциклопропенового остается в большой степени вопросом семантики.

Даже **бенздиин** C_6H_2 (тетрадегидробензол) можно стабилизировать координацией с двумя атомами Ni^0 . Структурные параметры этого необычного комплекса указывают на значительную локализацию π -электронов в области координированных углеродных атомов (Bennett, 1988).



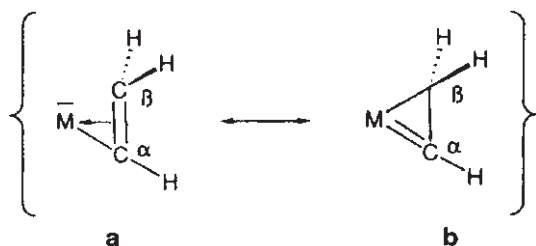
Некоторые важные **реакции алкиновых комплексов металлов** уже были упомянуты ранее, например, образование винильных комплексов при нуклеофильной атаке по алкиновому углеродному атому (с. 299 и далее), а также синтез винилденовых комплексов (с. 313).

Атака гидрид-ионов по η^2 -координированному алкину также может приводить к η^3 -аллильным комплексам (мы рассмотрим их в разд. 15.3). Предложенный механизм иллюстрирует различные способы координации ненасыщенного фрагмента C_3 (Green, 1986):

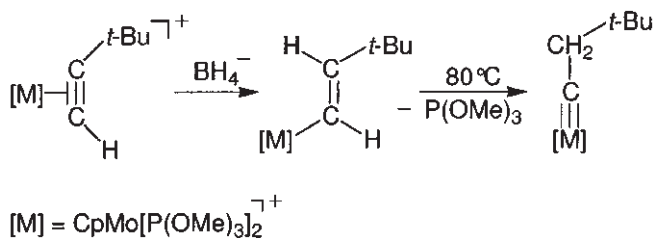


η^2 -Винильные и η^1 -винильные формы, которые представлены выше в качестве изомеров, можно также рассматривать как резонансные структуры, в которых вклад металациклопропеновой формы **b** (см. ниже) можно оценить на

основании слабополюсного сдвига сигнала в спектре ЯМР ^{13}C , соответствующего углероду с карбеновой связью с металлом (с. 308).



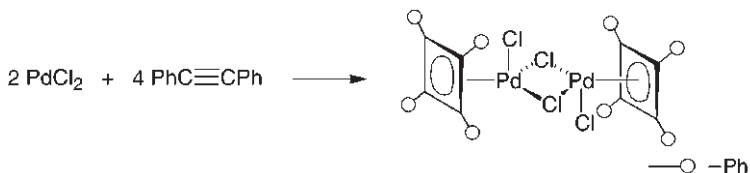
Превращением η^2 -алкинов можно получить даже карбиновые комплексы:



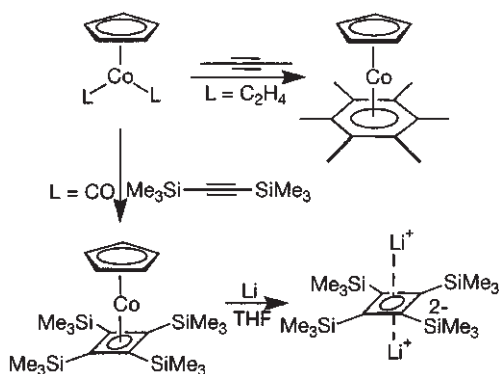
Таким образом, алкиновые комплексы можно превратить в разнообразные металлоорганические соединения при варьировании условий реакции.

Олигомеризация алкинов

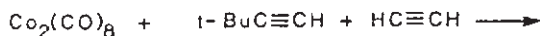
Реакции алкинов с соединениями металлов могут приводить к ди-, три- и тетрамеризации органического лиганда. Образовавшийся комплекс не всегда можно выделить в чистом виде (см. гл. 16). При реакции дифенилацетилена (толана) с солями палладия образуются циклобутadiеновые производные, а также алкиновые комплексы и замещенные бензолы (Maitlis, 1976):



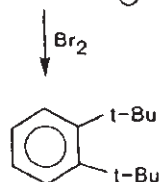
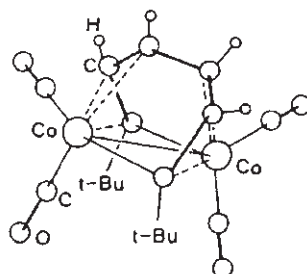
Кинетически лабильные кобальтоорганические комплексы хорошо подходят для циклоолигомеризации алкинов. В некоторых случаях были выделены соответствующие ареновые комплексы (Jonas, 1983):



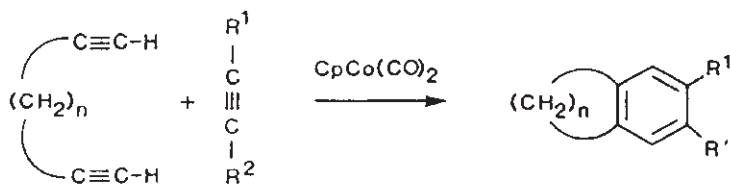
Цикlobутaдиeнoвый диaниoн плaнaрен и имeeт эквивaлeнтные C–C cвязи (149 пм). Сoглacнo дaнным cпeктpocкoпии ЯМР ^6Li ядpa ^6Li cильнo экpaниpoвaны, чтo уkaзывaeт нa нaличия aрoмaтичecкoй 6-элeктpoннoй π -cиcтeмы (Sekiguchi, 2000).



В результате совместной тримеризации двух ацетиленов образуется биядерный комплекс с «**парящим**» лигандом», в котором атомы $\text{Co}(d^1)$ связаны по η^1 -типу с терминальными углеродными атомами и по η^3 -типу с внутренними аллильными фрагментами. Карбонильные лиганды и связь Co-Co дополняют оболочку металлов до 18 ВЭ. Стерически затрудненный гексаизопропилбензол был впервые получен аналогичным путем – тримеризацией соответствующего алкина под действием $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Arnett, 1964).

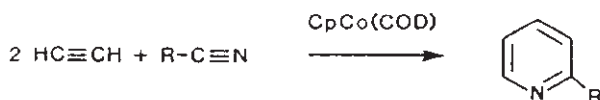


Другая полезная реакция — катализируемая кобальтом циклотримеризация алкинов и нитрилов, открытая Ямазаки (Yamazaki, 1973) (ср. с. 433). Она была широко использована для синтеза карбоциклических систем (Vollhardt, 1984) и производных пиридина (Bönnemann, 1985).



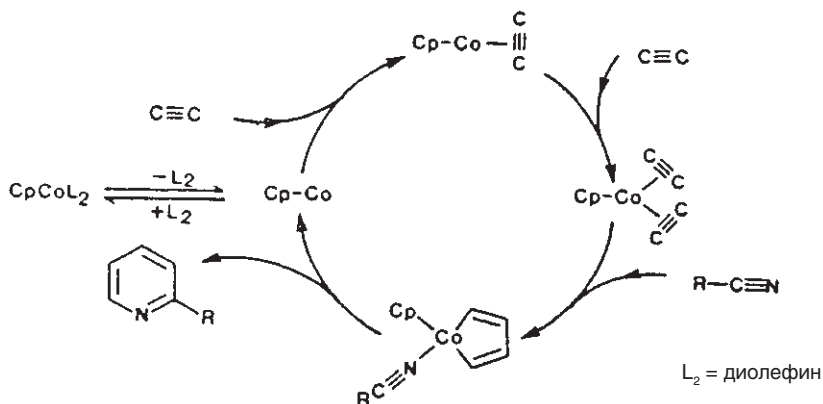
(Vollhardt, 1974)

$n = 2-5$

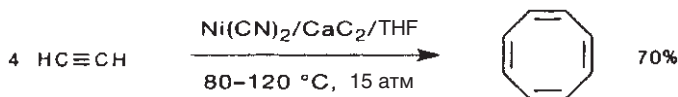


(Bönnemann, 1974)

Для объяснения реакции Бённеманна был предложен следующий каталитический цикл:

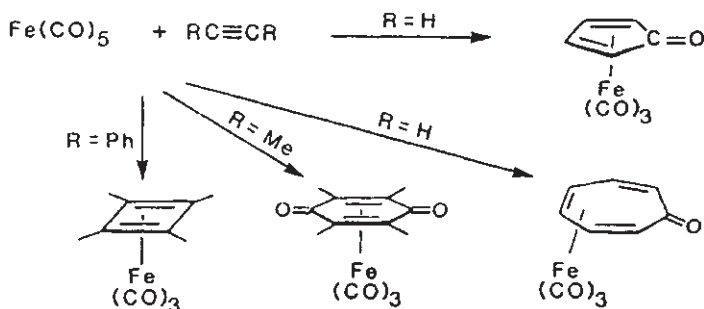


Лучшими катализаторами для тетрамеризации ацетиленов в производные циклооктатетраена являются лабильные комплексы Ni^{II} , такие как $Ni(acac)_2$ или $Ni(CN)_2$ (Reppe, 1940). Эта реакция является основой промышленного процесса синтеза циклооктатетраена (BASF):

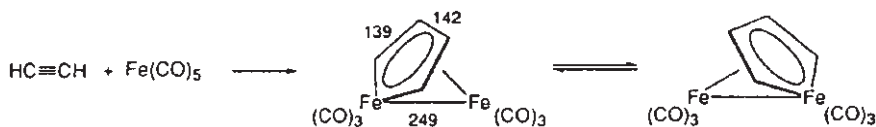


Монозамещенные алкины дают тетразамещенные производные циклооктатетраенов; дизамещенные алкины неактивны. В присутствии PPh_3 (1:1 по отношению к Ni) одно координационное место блокируется, поэтому вместо циклооктатетраена образуется бензол. Несмотря на интенсивное исследование (Colborn, 1986) механизм этой классической металлоорганической реакции до сих пор не полностью выяснен. Некоторые предположения, основанные на квантовохимических расчетах в соответствии с теорией функционала плотности (DFT), были выдвинуты Штраубом (Straub, 2004).

Циклоолигомеризация может также сопровождаться **внедрением одной или нескольких молекул CO**:



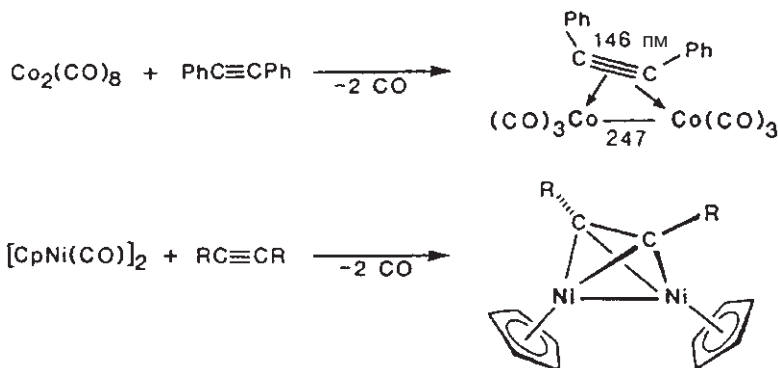
Среди продуктов есть димерные комплексы, в которых феррольное кольцо $C_4H_4Fe(CO)_3$ связано по π -типу с фрагментом $Fe(CO)_3$:



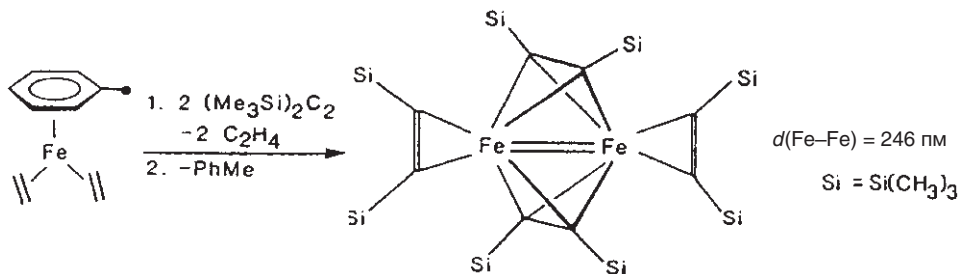
Обе группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ в комплексе предположительно связаны связью металл–металл и, как показали эксперименты с мечеными атомами, участвуют во внутримолекулярном обмене. Хиральные производные таких феррольных комплексов подвергаются быстрой термической рацемизации. Термин «феррол» для феррациклопентадиена указывает на ароматичность пятичленного кольца, которую мы дополнительно рассмотрим в разд. 15.5.5.

Алкины как доноры четырех электронов

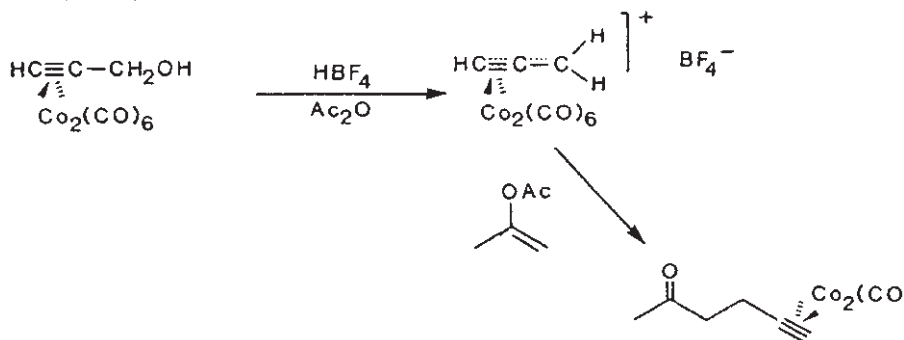
Алкины могут играть роль мостиковых лигандов и выступать таким образом донорами четырех электронов по отношению к двум атомам металла. Алкиновый мостик можно рассматривать как два ортогональных комплекса $\text{M}-(\eta^2\text{-алкен})$. Различное представление двух аналогичных соединений на приведенной ниже схеме подчеркивает, что описание этих (и других многоцентровых) соединений как «ацетиленовых комплексов» несколько произвольно — с тем же успехом их можно назвать и «металл-углеродными» кластерами (см. гл. 16).



Лабильный промежуточный комплекс $(\text{Tol})\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ можно превратить в металлтетраэдрический кластер с общими ребрами, в котором алкин присутствует в виде терминального и мостикового лиганда (Zenneck, 1988):

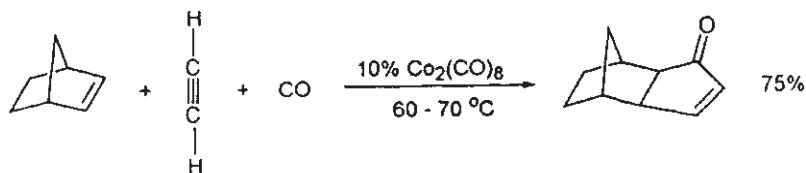


Производные типа $(\mu\text{-алкин})\text{Co}_2(\text{CO})_6$ находят широкое применение в органическом синтезе. Координация с $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ значительно ослабляет реакционную способность тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$, что позволяет проводить селективные реакции по функциональным группам координированного алкина. К примеру, комплексы пропаргилового спирта под действием сильных кислот превращаются в **стабилизированные металлом пропаргиловые катионы**. Спектральные данные указывают на делокализацию положительного заряда по фрагменту $(\mu\text{-алкин})\text{Co}_2(\text{CO})_6$. Такие комплексы можно использовать как селективные электрофильные алкилирующие агенты для кетонов, енолацетатов и аренов (Nicholas, 1987).

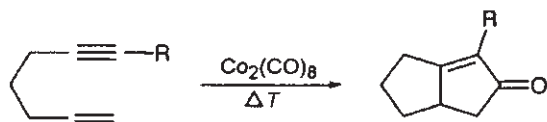


Свободные алкины регенерируют путем окислительного декомплексобразования.

Реакция **Посона—Кханда** (Pauson—Khand) представляет собой $[2+2+1]$ -циклоприсоединение, превращающее алкин, алкен и молекулу CO в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в замещенный цикlopентенон (Pauson, 1985):



Возможен и внутримолекулярный вариант:

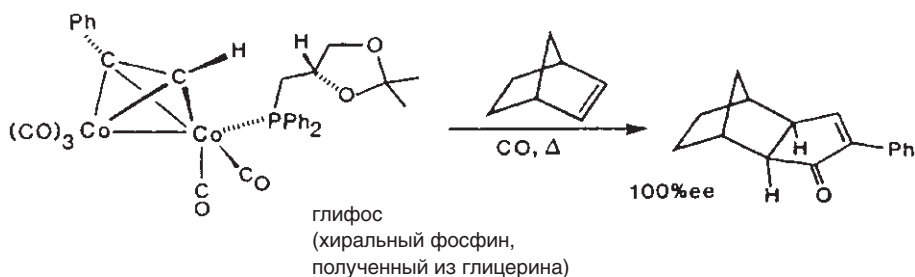


Окиси аминов ускоряют реакцию, поскольку окисляют и удаляют CO -лиганды в $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с образованием координационных вакансий.

Реакция Посона—Кханда весьма регио- и стереоселективна. В приведенном выше примере образуется исключительно *экзо*-продукт. Карбонильная группа обычно внедряется рядом с наиболее объемистым заместителем R в алкине. Одно из важных применений полученных цикlopентенонов состоит в их

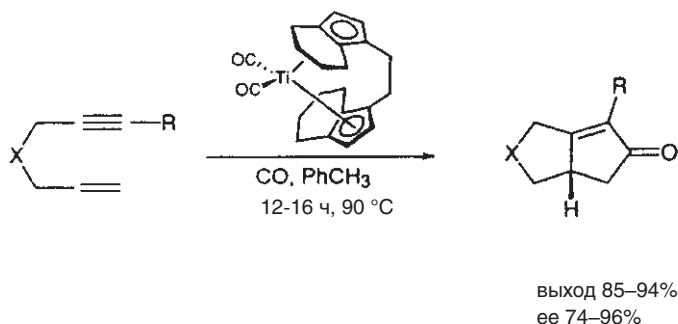
дальнейшем превращении в цикlopентадиены, которые после депротонирования можно использовать для синтеза функционализированных металлоценов. Хотя реакция Посона—Кханда в начале была разработана как стехиометрический процесс, в последствии был предложен и каталитический вариант (Chung, 1999). В каталитическом процессе требуется высокое давление CO. Механизм детально не изучен, однако известно, что на первой стадии происходит образование алкинового комплекса $(RC\equiv CR)Co_2(CO)_6$; другие интермедиаты пока не обнаружены.

Число стереоселективных реакций Посона—Кханда на настоящий момент сравнительно невелико. Если в прохиральный комплекс $Co_2(CO)_6(HCCPh)$ ввести хиральный фосфин PPh_2R^* , то образующиеся диастереомеры $Co_2(CO)_5PPh_2R^*(HC\equiv CPh)$ можно разделить и использовать в дальнейшем для энантиоселективной реакции (Brunner, 1988):



Однако этот вариант имеет заметный недостаток — процесс является стехиометрическим, а не каталитическим.

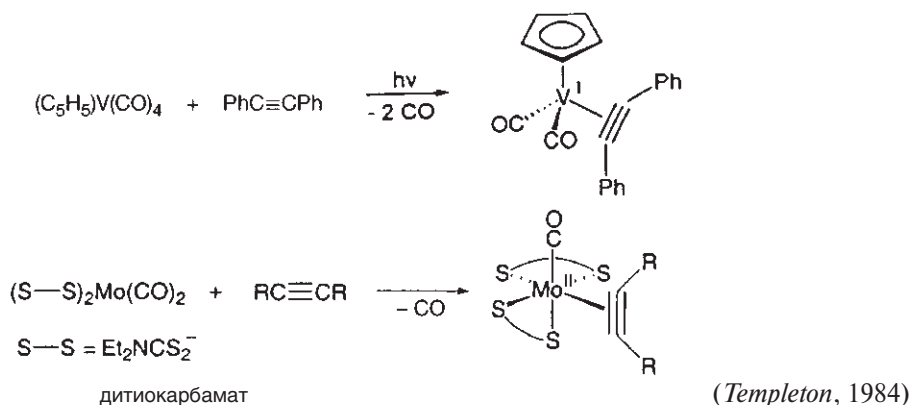
Замечательный пример реакции каталитического энантиоселективного циклокарбонилирования енинов был разработан Бухвальдом (Buchwald, 1996):



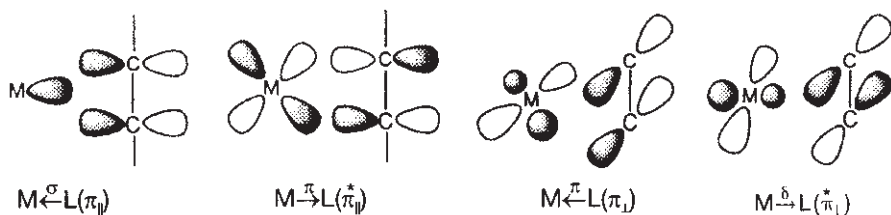
Кроме отличного стереоконтроля примечательно то, что циклизация по Бухвальду в отличие от исходного процесса Посона—Кханда применима к 1,1-дизамещенным олефинам. Этот пример демонстрирует, насколько была усовершенствована реакция $[2+2+1]$ -циклоприсоединения на основе $Co_2(CO)_8$ (Schmalz, 1998).

Алкины могут также выступать в роли донора четырех электронов по отношению к одному атому металла.

В качестве примера приведем продукты следующих реакций:

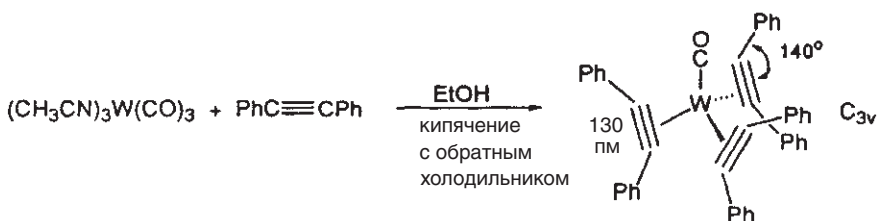


Тот факт, что алкин может замещать два СО-лиганда, а также отсутствие электрофильных свойств у продукта показывают, что алкины действительно могут поставлять четыре электрона и дополнять оболочку металла до 18 ВЭ. Это можно объяснить следующими взаимодействиями:



Нижние индексы \parallel и \perp указывают на взаимодействия параллельные и перпендикулярные плоскости МСС. Четырехэлектронный характер алкина становится сразу же очевидным из его «двойного» π -акцепторного характера. Однако эффективность δ -взаимодействия весьма ограничена (Templeton, 1989).

Неожиданный продукт образуется в реакции дифенилацетилена с трис(ацетонитрил)карбонилем вольфрама (Tate, 1964):

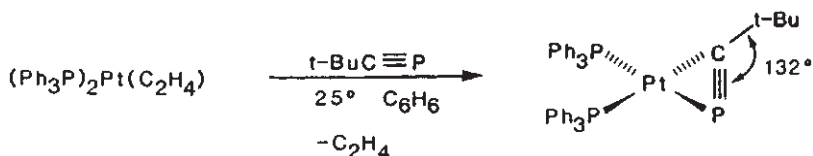


Удивление вызывает состав лигандов, который нарушает правило 18 ВЭ. Скорее, можно было бы ожидать образования $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3\text{W}$ (алкин — донор 4е) или $(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3\text{W}(\text{CO})_3$ (алкин — донор 2е).

Объяснение этой структуры можно получить, используя теорию групп (King, 1968). Шесть заполненных π -орбиталей алкина ($3\pi_{||} + 3\pi_{\perp}$) с симметрией C_{3v} образуют базис для неприводимого представления $A_1 + A_2 + 2E$. Металл имеет подходящие по симметрии три $\pi_{||}$ -орбитали для образования трех σ -связей $M-L(\pi_{||})$ ($A_1 + E$), однако только одно представление E подходит для образования π -связи $M-L(\pi_{\perp})$, так как у центрального атома металла отсутствует орбиталь симметрии A_2 . Таким образом, только четыре из шести π_{\perp} -электронов могут быть использованы для π -связывания W -алкин, что приводит к 16-электронной оболочке вольфрама ($W^0d^6 + 6\pi_{||} + 4\pi_{\perp}$). Дополнительный СО-лиганд достраивает ее до 18 ВЭ. Такое представление алкина в роли донора $3+1/3$ электронов, вызывает меньше удивление, если вспомнить, что атом фтора в BF_3 является донором $2+2/3$ электронов (при учете π -компоненты).

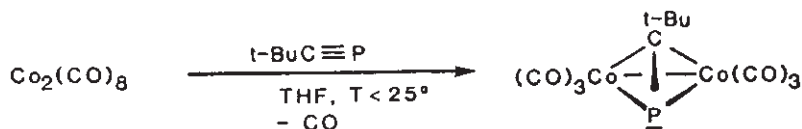
15.2.2. Комплексы гетероалкинов

Гетероалкины $RC \equiv E$ ($E = P, As$; см. с. 215) родственны гетероалкенам $R_2C=E$ ($E = S, Se, Te$). Они также могут выступать в роли лигандов (Nixon, 1981):

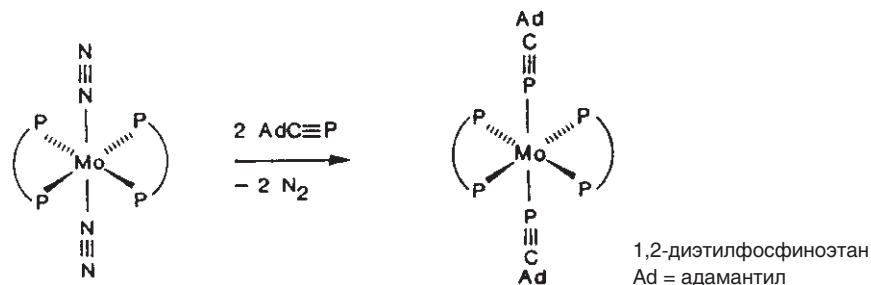


Такая координация приводит к значительному увеличению длины связи $C-P$ от 154 пм (свободный лиганд) до 167 пм (η^2 -связанный) за счет обратного π -донорирования $Pt \rightarrow$ лиганд.

Как и алкины, фосфаалкины могут играть роль мостикового лиганда:



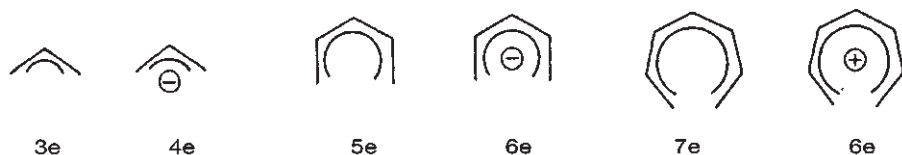
Такой «боковой» тип η^2 -координации $RC \equiv E$ характерен для фосфаалкинов ($E = P$), но является исключением для нитрилов ($E = N$) (Wilkinson, 1986). В то же время известен комплекс, в котором фосфаалкин координирован с переходным металлом по терминальному атому (Nixon, 1987):



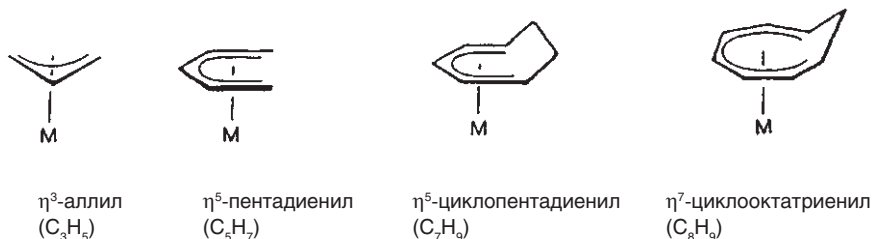
Как и ожидалось, тройная связь $P \equiv C$ мало изменяется при таком способе связывания.

15.3. Аллильные и енильные комплексы

Ненасыщенные углеводороды C_nH_{n+2} с нечетным числом углеродных атомов можно рассматривать как нейтральные лиганды с нечетным числом π -электронов, а также как анионные или катионные лиганды с четным числом валентных электронов:



Нейтральные радикалы очень реакционноспособны, тогда как анионы в форме солей с Li, K или Mg чувствительны к действию воздуха и влаги, хотя и могут быть выделены и охарактеризованы в защитной атмосфере (с. 38). В комплексах с переходными металлами аллильные и енильные соединения удивительно стабильны, что проявляется, в частности, в их устойчивости по отношению к нагреванию и гидролизу.



Вместе с тем бинарные аллильные комплексы довольно лабильны и стремятся высвободить металл путем димеризации органического лиганда. Поэтому они стали важными предшественниками в гомогенном катализе (гл. 18).

В отношении природы химической связи и реакционной способности необходимо отметить, что не существует принципиальной разницы между енильными, олигоолефиновыми комплексами или комплексами с циклическими сопряженными лигандами C_nH_n . Действительно, их взаимное превращение представляет собой одну из наиболее важных особенностей их реакционной способности.

15.3.1. Аллильные комплексы

Впервые синтез и точное описание η^3 -аллильного комплекса металла было сделано Шмидтом и Хафнером (*Smidt, Hafner*, 1959), которые получили $[(C_3H_5)PdCl]_2$ из хлорида палладия и аллилового спирта. С тех пор структурный элемент (η^3 -аллил)M широко распространен среди комплексов переходных металлов, причем иногда он является частью более крупных лигандов.

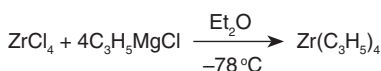
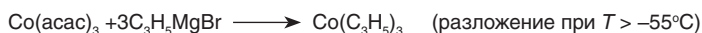
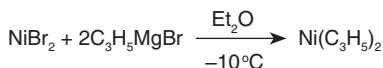
Подходы к получению η^3 -аллильных комплексов многообразны. Ниже приведен ряд препаративных методов, которые можно разделить на следующие типы:

- | | |
|--|------|
| • замещение X^- аллилом | 1 |
| • перегруппировка σ -аллил(η^1) \rightarrow π -аллил(η^3) | 2, 3 |
| • превращение π -олефина(η^2 или η^4) \rightarrow π -аллил(η^3) | 4–7 |

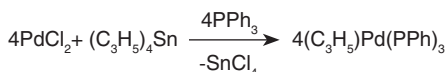
Данные реакции следует рассматривать не только как препаративные методы синтеза, но и как иллюстрацию типичных превращений соответствующих субстратов.

Синтез

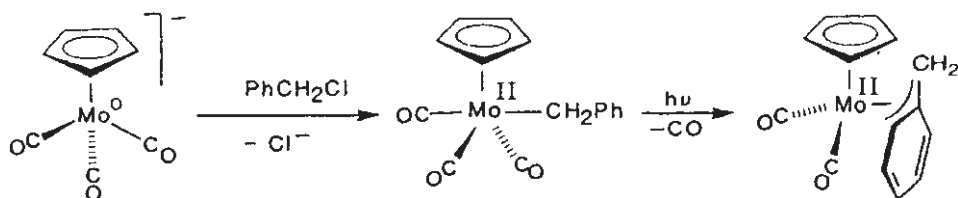
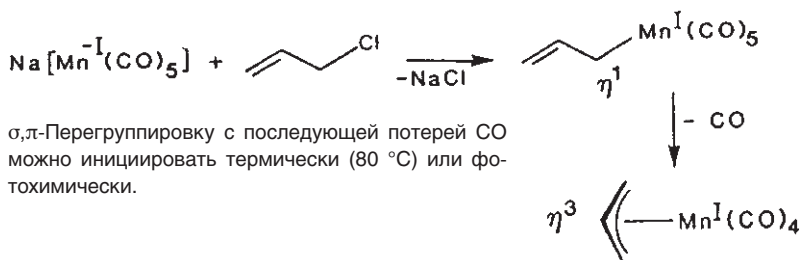
1. Соль металла + органическое соединение элемента главной группы (метатезис)



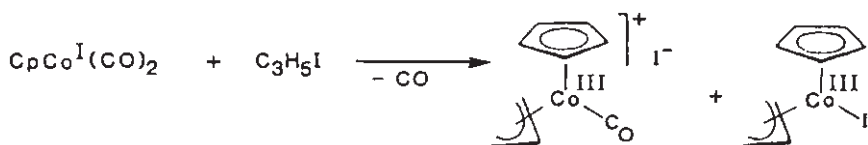
Эти реакции являются общим способом получения бинарных аллильных комплексов. Синтез и выделение следует выполнять при низкой температуре, поскольку комплексы этого типа чрезвычайно термолабильны (Wilke, 1966).



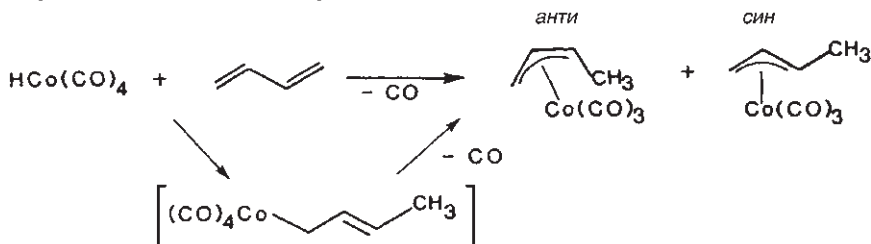
2. Карбонилметаллат + аллилгалогенид



Карбонил металла + аллилгалогенид

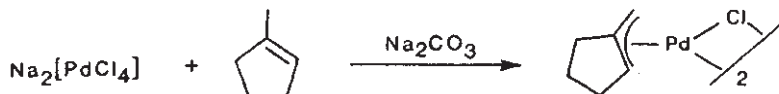


3. Гидрид металла + диолефин

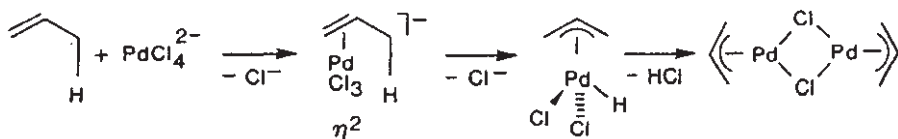


Эта реакция начинается с 1,4-присоединения гидрида кобальта к бутadiену. Син-комплекс является более стабильным изомером. Разъяснение обозначений *син/анти* см. с. 404.

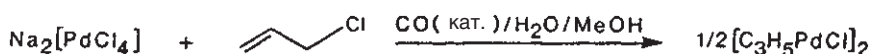
4. Соль металла + олефин + основание



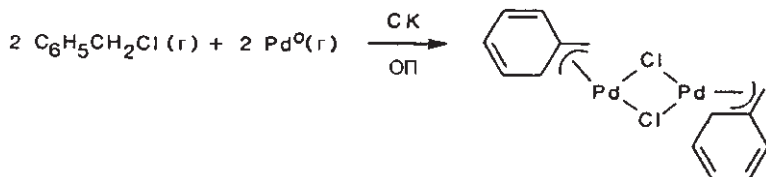
Механизм этой реакции был предложен Тростом (Trost, 1978):



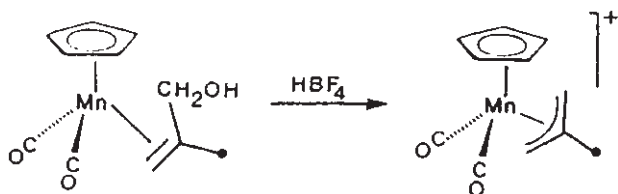
5. Соль металла + аллилгалогенид



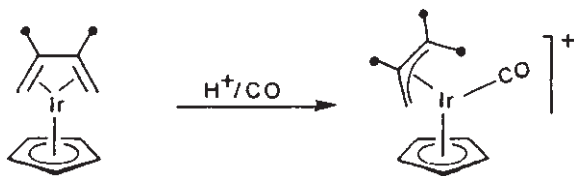
Образование η^3 -аллильного комплекса из аллилгалогенида формально является диспропорционированием, которое помимо координированного аллил-аниона дает кетоны (Jira, 1971). Эту реакцию можно ускорить введением других восстанавливающих агентов (например, CO, SnCl_2), что не является обязательным, если исходное вещество — Pd^0 (Klabunde, 1977):



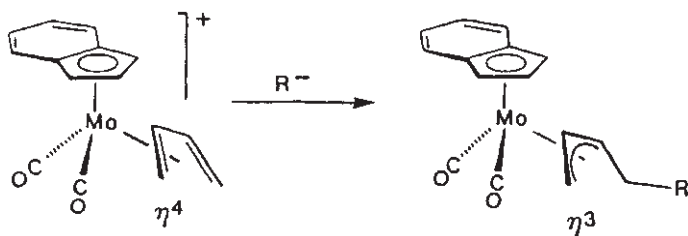
(СК — соконденсация, ОП — окислительное присоединение)

6. Превращение η^2 -аллиловый спирт $\rightarrow \eta^3$ -аллил

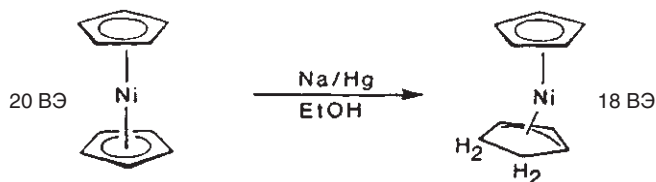
7. Электрофильное или нуклеофильное присоединение к диолефиновому комплексу



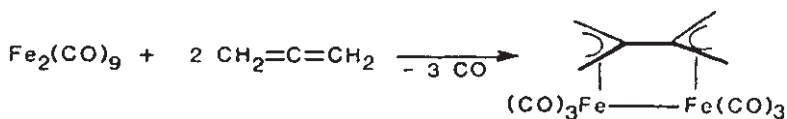
Недостаток электронов на металле, возникающий из-за протонирования, восполняется основанием Льюиса.



8. Гидрирование электроноизбыточных комплексов

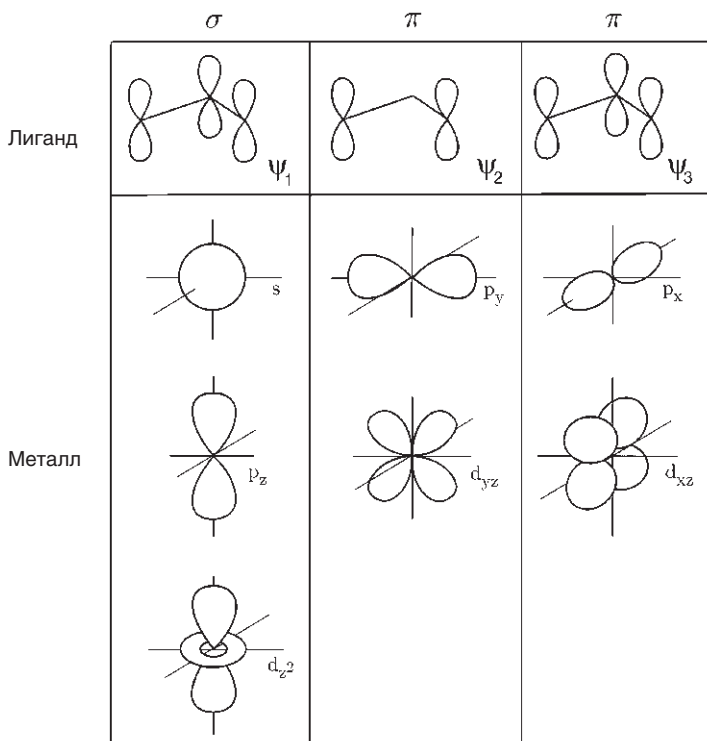


9. Димеризация аллена

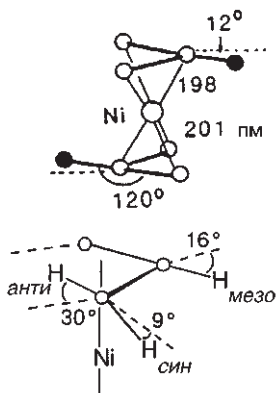


Строение и природа химической связи

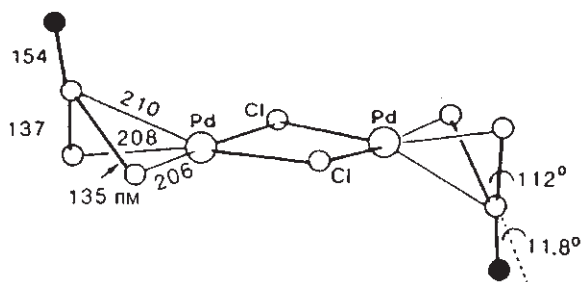
Взаимодействие металл—лиганд в аллильных комплексах:



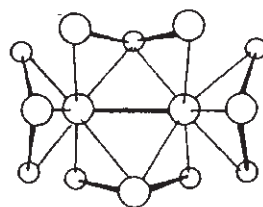
В лиганде $C_3H_5^-$ орбитали ψ_1 и ψ_2 дважды заняты, а ψ_3 свободна. Связь металл—лиганд можно описать компонентами $\psi_1(\sigma) \rightarrow M$, $\psi_2(\pi) \rightarrow M$ и $\psi_3 \leftarrow (\pi)M$. Такое перекрывание орбиталей приводит к возникновению **электронного барьера вращения** в фрагменте $(\eta^3\text{-аллил})M$ (с. 406).



Кристаллическая структура родоналичного аллильного комплекса **бис(2-металлил)никеля** имеет параллельную ориентацию двух η^3 -аллильных лигандов и небольшой изгиб связи $C-CH_3$ в сторону металла (Dietrich, 1963). Отклонение металлильного лиганда от планарности приводит к частичному изменению в гибридизации центрального атома C от sp^2 к sp^3 . Это отклонение улучшает перекрывание орбиталей $C(3sp^{2+x})$ и $Ni(3d)$. Первым бинарным аллильным комплексом, выделенным в индивидуальном состоянии, был **бис(η^3 -аллил)Ni** (Wilke, 1961). В его структуре (определена методом дифракции нейтронов; Krüger, 1985) было обнаружено значительное отклонение связей $C-H$ от плоскости C_3 . Это делает необходимыми обозначения *син* и *анти* для положения H относительно центрального атома Ni (с. 402).

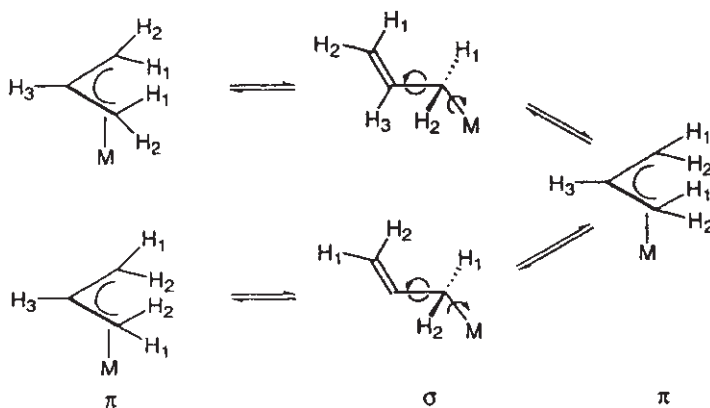


Структура $[(C_4H_7)PdCl]_2$. Атомы Pd и Cl лежат в одной плоскости, которая пересекает плоскость трех аллильных углеродных атомов под углом $111,5^\circ$.



Структура биядерного комплекса $(C_3H_5)_4Mo_2$. Две аллильные группы выступают в роли мостиковых лигандов. В растворе комплекс является стереохимически-нежестким, что выражается в обмене терминальных и мостиковых аллильных групп (Cotton, 1971). $d(Mo-Mo) = 218$ пм

В спектре ЯМР 1H аллильных комплексов *син*- и *анти*-протоны терминальных групп CH_2 в общем случае неравноценны. Однако в растворе часто наблюдается **динамическое поведение**, которое приводит к эквивалентности терминальных протонов в шкале времени ЯМР. Наиболее вероятный механизм, объясняющий это явление, заключается в π - σ - π -перегруппировке. В σ -связанной форме аллильной группы свободное вращение вокруг связей CC и MC позволяет обмен *син*- и *анти*-протонов:

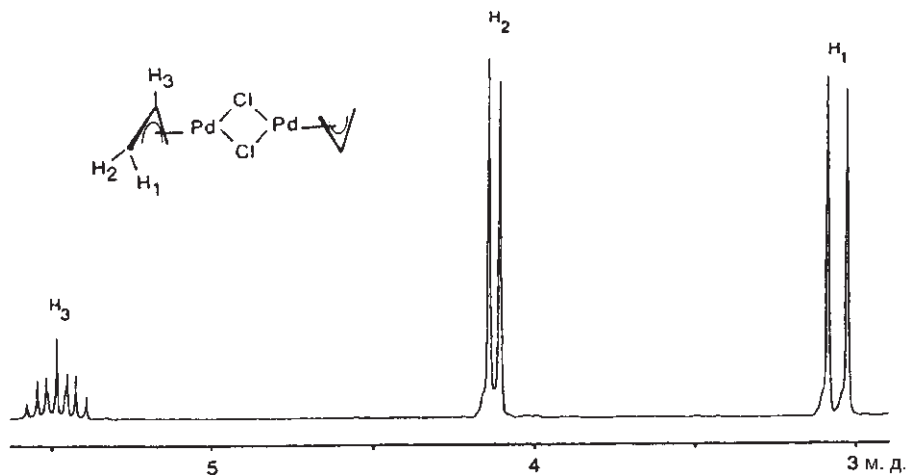


Необходимо отметить, что в случае энантиоселективной каталитической реакции, проходящей через промежуточный аллильный комплекс переходного металла (разд. 18.2.1), стереохимическая информация теряется в ходе этого процесса.

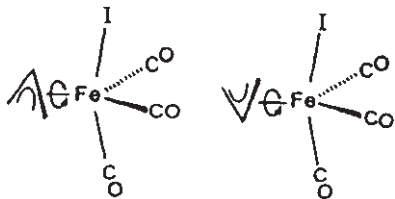
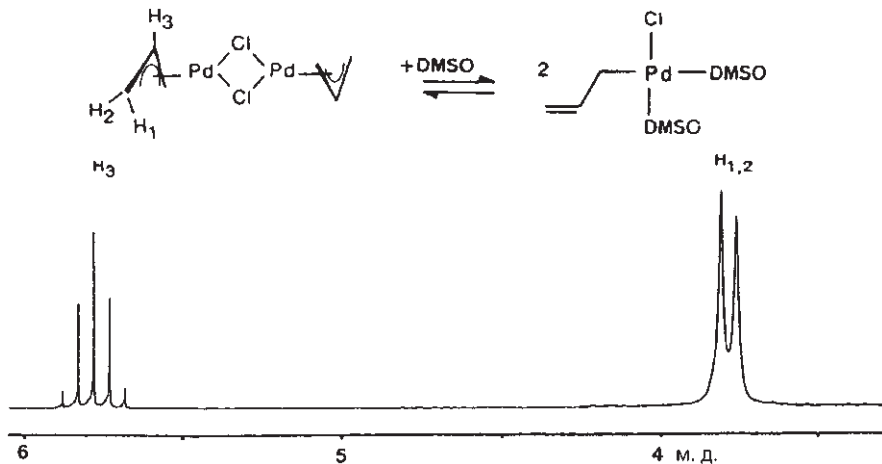
Часто достаточно присутствия основания Льюиса (например, нуклеофильного растворителя), чтобы запустить такое динамическое поведение. Это можно проиллюстрировать спектром ЯМР 1H

комплекса $[(C_3H_5)PdCl]_2$. В $CDCl_3$ сигналы π -аллильного лиганда представляют собой систему A_2M_2X , тогда как в $DMCO-d_6$ при $140^\circ C$ наблюдается симметричная система A_4X с эквивалентными терминальными атомами водорода. Вероятно, после атаки молекул растворителя комплекс обратимо раскрывается и затем происходит π - σ - π -перегруппировка (Chien, 1961).

Спектр ЯМР 1H $[(C_3H_5)PdCl]_2$ ($CDCl_3$, $25^\circ C$, 200 МГц):

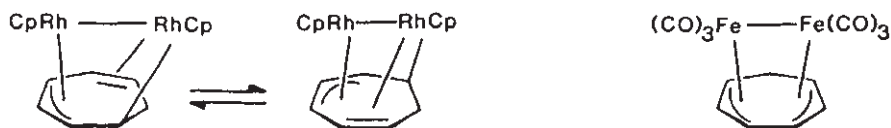


Спектр ЯМР 1H $[(C_3H_5)PdCl]_2$ ($DMCO-d_6$, $140^\circ C$, 200 МГц):



При вращении аллильного лиганда вокруг оси связи $(\eta^3-C_3H_5)-M$ без π - σ - π -перегруппировки син- и анти-протоны обязательно остаются неэквивалентными; однако при этом изменяется их экранирование. Поскольку при комнатной температуре это вращение происходит медленно в шкале времени ЯМР, то можно наблюдать оба изомера (Ustynyuk, 1968).

Структурная нежесткость другого типа была обнаружена для биядерных комплексов, в которых два металлоорганических фрагмента *син*-связаны с мостиковым циклопентадиеном. Для соединения $(\text{CpRh})_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_8)$ результаты низкотемпературных измерений спектров ЯМР свидетельствуют о присутствии двух типов η^3 -связывания: π -аллильного и σ -алкил + π -алкенового. При более высоких температурах два энантиомера быстро превращаются друг в друга и соответствующие сигналы в спектрах ЯМР в конце концов коалесцируют (Lewis, 1971).

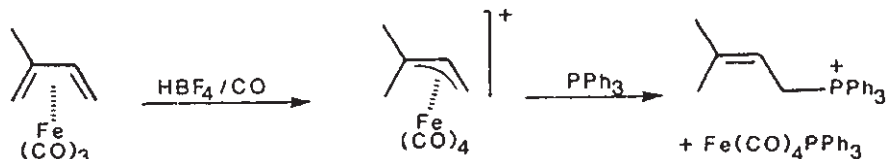


Изоэлектронный комплекс $(\mu\text{-C}_7\text{H}_8)[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ имеет симметричную бис(η^3 -аллильную) структуру даже при низких температурах (Cotton, 1971).

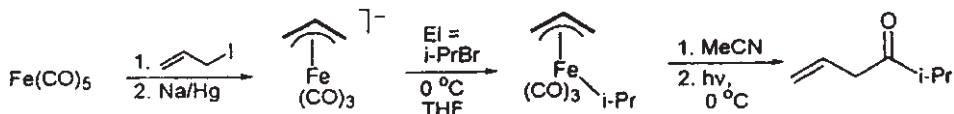
Реакции аллильных комплексов

Координационная химия аллильных комплексов представляет собой интенсивно развивающуюся область, особенно в применении к органическому синтезу. Здесь мы рассмотрим только наиболее важные аспекты реакционной способности аллильных комплексов на примере соединений железа и молибдена. Роль аллильных комплексов палладия в гомогенном катализе обсуждается в гл. 18.

Аллильные комплексы в общем случае ведут себя как **селективные электрофильные субстраты**, но их реакционную способность можно изменить специальными методами. Так, катионы типа $[(\text{аллил})\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$ реагируют с различными нуклеофилами с образованием промежуточных олефиновых комплексов, которые легко разрушаются с выделением соответствующего олефина (Whitesides, 1973):

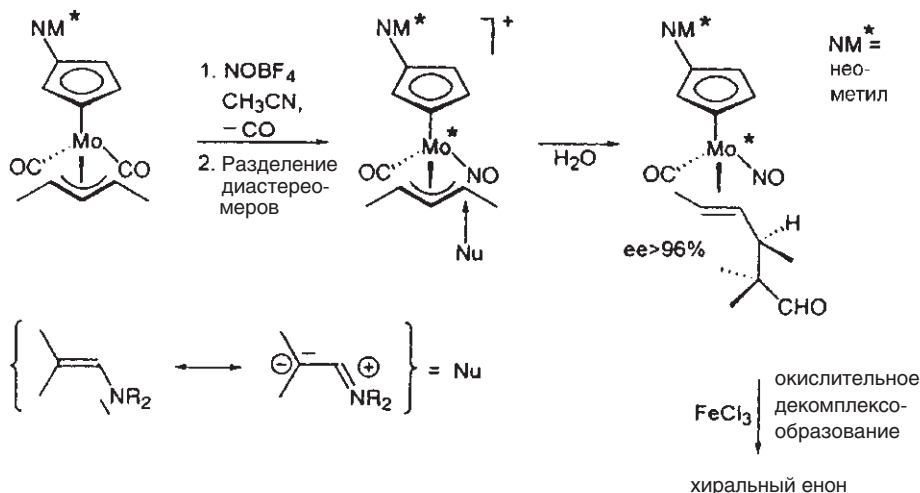


Наоборот, анионы типа $(\text{аллил})\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ взаимодействуют с электрофилами по центральному атому металла. За этим следует внедрение CO и высвобождение кетона:



Обращение полярности возможно и для производных $\text{CpMo}(\eta^3\text{-аллил})\text{L}_2$. Кроме того, такие соединения позволяют проводить энантиоселективное аллилирование. Комплексы $\text{CpMo}(\eta^3\text{-аллил})\text{L}_2$ химически устойчивы и могут быть легко превращены, например, в диастереоизомеры, которые после разделения, способны участвовать в асимметрических реакциях.

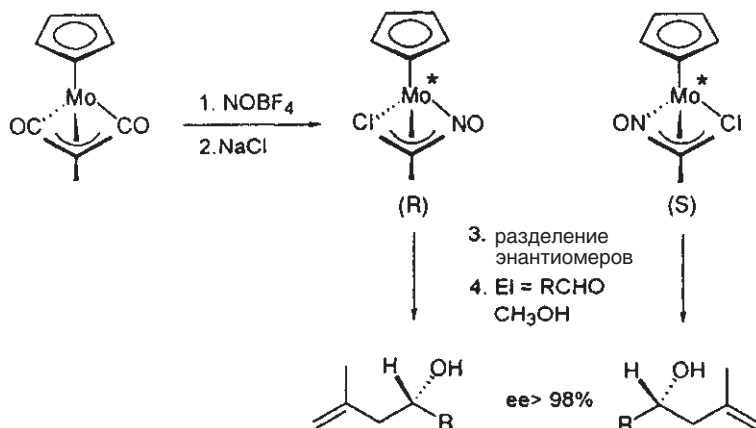
- Аллилирование нуклеофилов (Faller, 1983):



Енамин является мягким нуклеофилом и атакует *цис*-положение относительно нитрозильного лиганда. Региоселективность возникает вследствие асимметрии центрального атома металла.

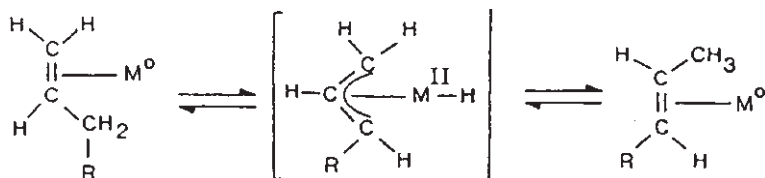
- Аллилирование электрофилов (Faller, 1993):

С другой стороны, если лиганд CO заменить на ион Cl⁻, образуются незажатые диастереомеры, которые реагируют как нуклеофилы. Реакция с альдегидами приводит к энантимерно чистым хиральным гомоаллильным спиртам — важным строительным блокам в стереоселективном синтезе.



Реакции замещения по атому молибдена происходят с сохранением конфигурации. Поэтому можно провести необходимое разделение энантиомеров: хлор замещают на (S)-(+)-10-камфарсульфонат. Образовавшиеся диастереомеры разделяют по их различной растворимости, а затем вводят обратно ион хлора.

Изомеризация олефинов, катализируемая переходными металлами, также предположительно происходит через промежуточный аллильный комплекс. При внедрении металла в соседнюю к координированному олефину группу CH_2 образуется аллилгидридный интермедиат, который затем может перегруппироваться, давая изомерный олефиновый комплекс:



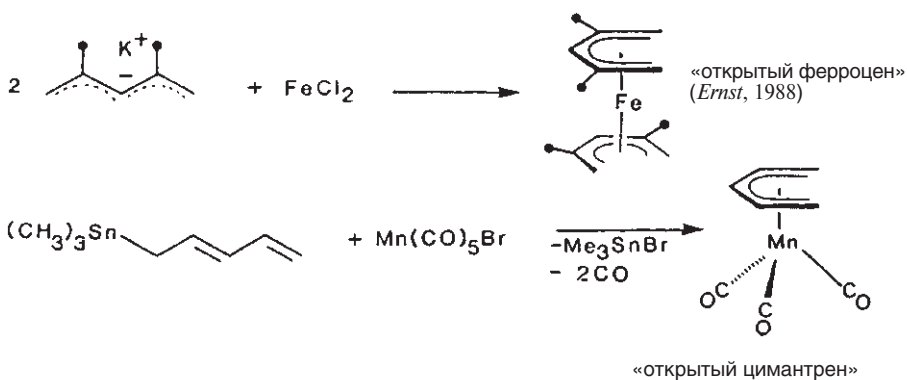
15.3.2. Диенильные и триенильные комплексы

η^5 -Диенильные и η^7 -триенильные комплексы можно рассматривать как **винил-логи аллильных комплексов**. Стабилизация енильных лигандов при образовании комплексов облегчает их использование в качестве синтонов карбокатионов и карбанионов в последующих реакциях.

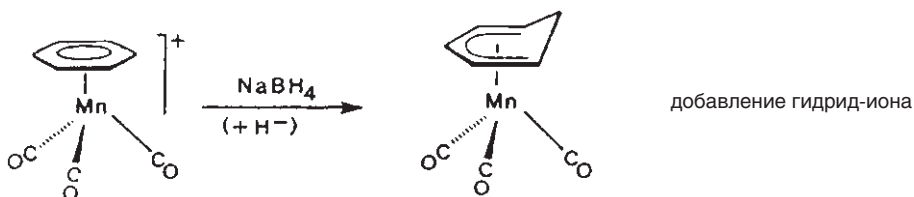
Синтез диенильных и триенильных комплексов во многом напоминает синтез аллильных комплексов.

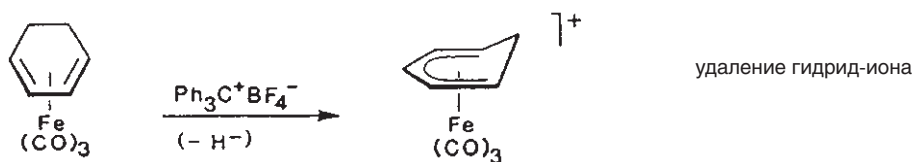
Синтез

1. Галогенид металла + органическое соединение элемента главной группы

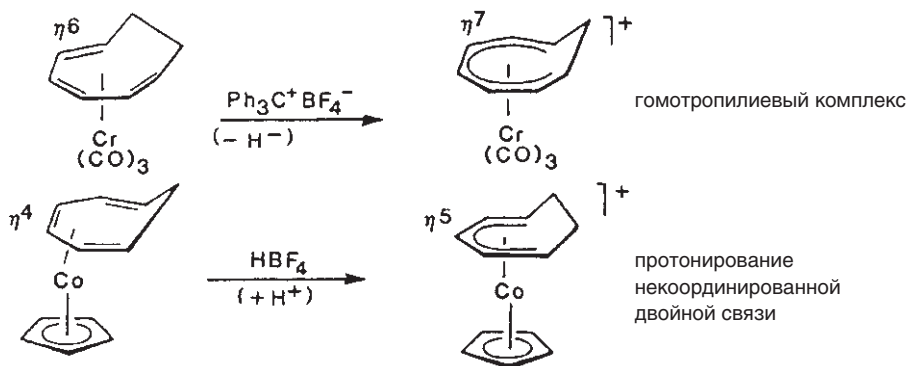


2. Перенос H^+ или H^-

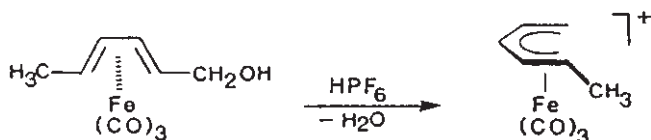




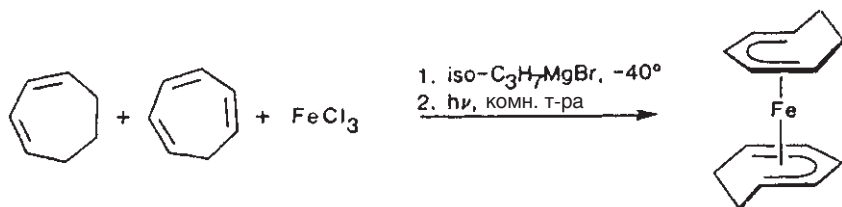
$\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ — классический реагент для удаления гидрид-иона. Как правило, его используют для циклических систем.



Вместо атаки на некоординированную двойную связь протонирование может осуществляться по группам OH и OCH_3 в аллильном положении с последующим высвобождением молекулы воды или метанола:

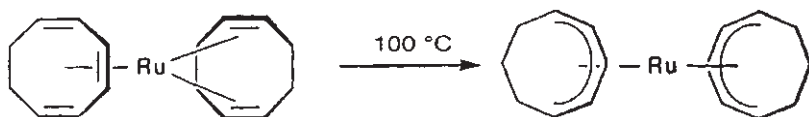


3. Соль металла + олефин + восстанавливающий агент



Эта реакция Фишера—Мюллера (с. 359) имеет большое значение для синтеза. В зависимости от металла и олефина получают либо олефиновый, либо енильный комплекс.

В случае рутения и циклооктадиена вначале образуется смешанный циклоолефиновый комплекс, который при нагревании перегруппировывается с изменением в формальной степени окисления металла ($\text{Ru}^0 \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$) и образованием бис(циклооктадиенильного) изомера (индуцированный металлом Н-сдвиг) (Vitalli, 1980):



Структура и свойства

По строению и природе химической связи пентадиенильные комплексы в целом аналогичны металлоценам. Однако следует отметить несколько особенностей лиганда (*Ernst*, 1999):



замкнутый
(закрытый)



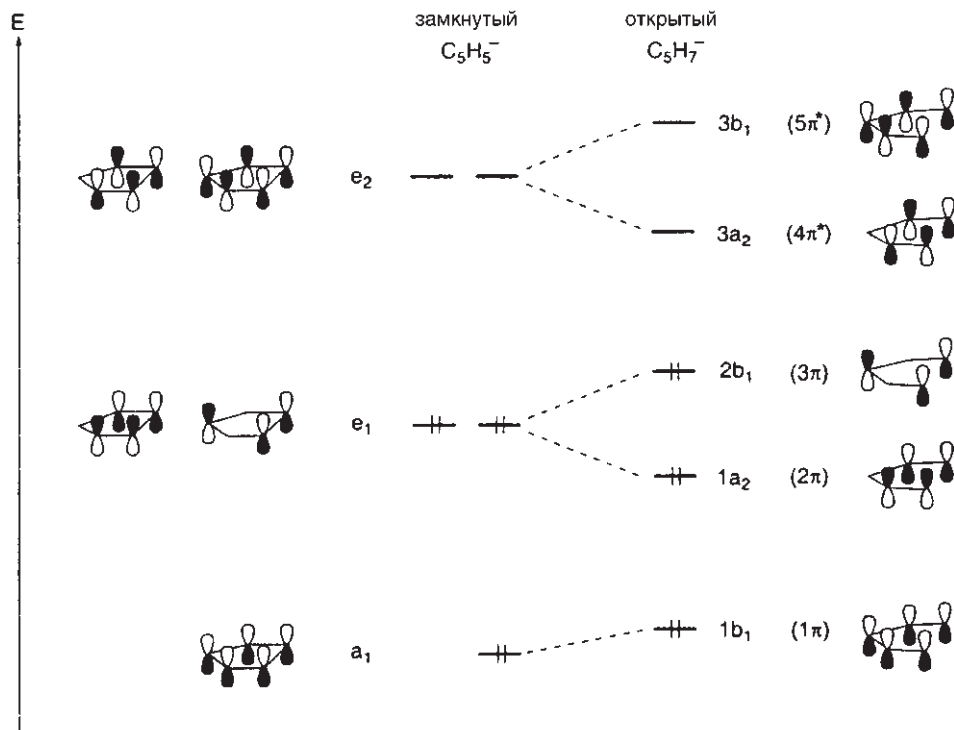
открытый
с мостиком



открытый

Раскрытие замкнутого аниона $C_5H_5^-$ и превращение его в открытый $C_5H_7^-$ приводит к увеличению размера лиганда; открытые металлоцены являются стерически более экранированными. Поэтому в случае координационно-ненасыщенных ($B\Theta < 18$) соединений тенденция образовывать аддукты $(\eta^5-C_5H_7)_2ML_n$ ослаблена. Кроме того, открытые металлоцены термодинамически более стабильны, чем их замкнутые аналоги.

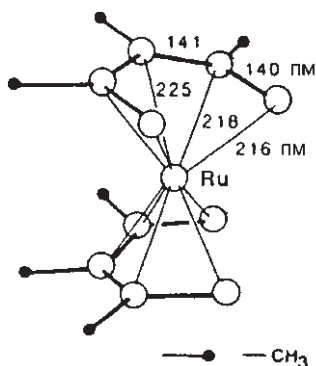
Изменение свойств можно объяснить с помощью простых энергетических диаграмм, в которых влияние размыкания цикла на энергию циклопентадиенильных π -МО рассматривается как возмущение (ср. с. 448). Энергия тех π -МО, которые являются связывающими в разрываемой связи C—C, повышается, а антисвязывающих — понижается при переходе от закрытой к открытой форме.



Следует отметить, что переход от закрытого $C_5H_5^-$ к открытому $C_5H_7^-$ приводит к уменьшению энергетической щели между ВЗМО и НВМО. Поэтому $C_5H_7^-$ является лучшим π -донором (заполненная 3π -орбиталь) и лучшим δ -акцептором (вакантная $4\pi^*$ -орбиталь).

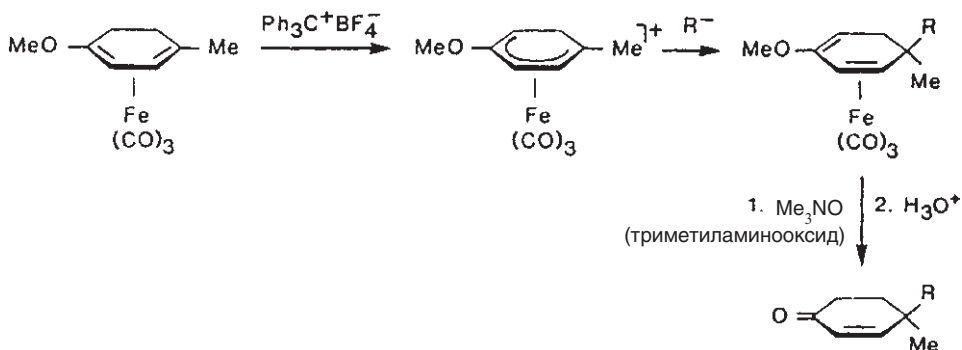
Открытые металлоцены проявляют крайне противоречивые, на первый взгляд, свойства, а именно они обладают более прочной связью металл–лиганд и повышенной реакционной способностью. В частности, реакции с образованием η^5 -, η^3 - и η^1 -координации лиганда гораздо более разнообразны для открытых металлоценов по сравнению с закрытыми. Для последних такие превращения являются исключением. Это можно объяснить стремлением лиганда η^5 - $C_5H_5^-$ сохранить свою ароматичность. Промежуточную ситуацию между $C_5H_5^-$ и $C_5H_7^-$ представляют открытые циклические лиганды, такие как циклогексадиенил $C_6H_7^-$.

Структурные исследования указывают на планарность и выровненные связи C–C для диенильных систем, связанных с металлом.

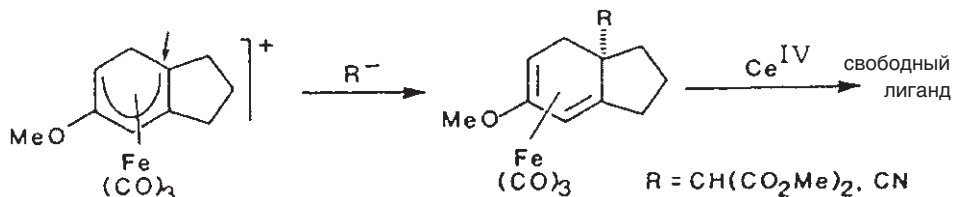


Структура **бис(2,3,4-триметилпентадиенил)-рутения**. Длины связей М–С отличаются друг от друга незначительно и близки к аналогичным расстояниям в цикlopентадиенильных комплексах, что подтверждает справедливость термина «**открытый металлоцен**». Лиганды расположены в заслоненной конформации с углом $52,5^\circ$ (Ernst, 1983).

Диенильные комплексы представляют значительный интерес для органического синтеза. В первую очередь это относится к катионным комплексам типа $[(\text{диенил})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, которые региоселективно (по терминальному атому С) и стереоспецифично (антифациально к Fe) реагируют с нуклеофилами (Pearson, 1980). Группу $\text{Fe}(\text{CO})_3$ можно в дальнейшем удалить окислением:



В следующем примере *орто*-дезактивирующий эффект метокси-группы приводит к нуклеофильной атаке по третичному (*unco*) атому углерода (Pearson, 1978):



Нуклеофильное присоединение к катионным π -комплексам является одним из наиболее важных методов превращения η^n -связанных лигандов в соответствующие η^{n-1} -лиганды. Аллильные, диенильные лиганды, а также ненасыщенные углеводороды, такие как этилен (с. 375), бутадиен (с. 376) и бензол (с. 495 и далее), которые обычно не реагируют с нуклеофилами, легко подвергаются атаке анионами типа H^- , CN^- и MeO^- при координации с катионом переходного металла. Повышенная реакционная способность координированного полиена — следствие связи с металлом, которая приводит к переносу электронной плотности от углеводорода к положительно заряженному центральному атому.

Основываясь на представлениях теории возмущений, Дэвис, Грин и Мингос (Davies, Green, Mingos, 1978) предложили три общих правила, которые позволяют предсказывать **направление кинетически контролируемой нуклеофильной атаки 18-ВЭ катионных комплексов с различными ненасыщенными углеводородными лигандами**. Для применения этих правил следует классифицировать лиганд как **четный** (η^2 , η^4 и η^6) или **нечетный** (η^3 , η^5) и **замкнутый** (циклический сопряженный) или **открытый**.

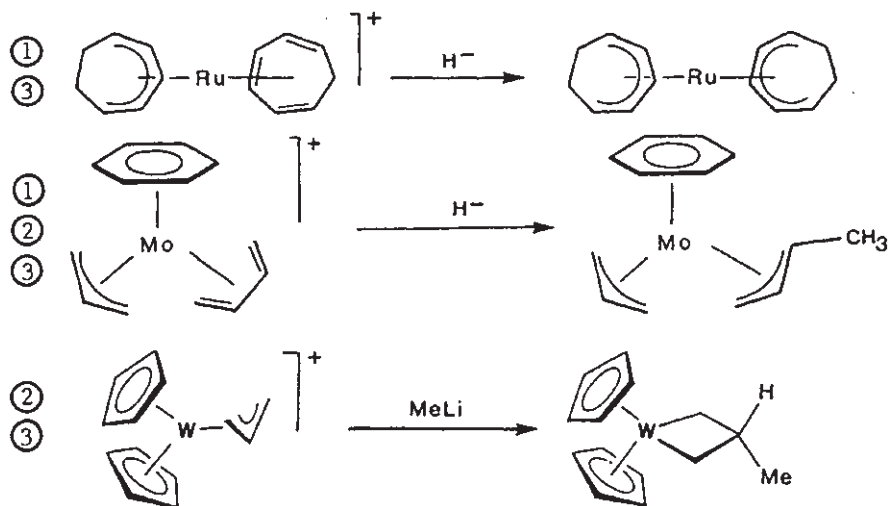
Стремление к кинетически-контролируемому нуклеофильному присоединению у 18-ВЭ комплексов падает в следующем ряду:



- ① Нуклеофильная атака характерна преимущественно для **четных** координированных полиенов.
- ② Нуклеофильное присоединение к **открытым** координированным полиенам предпочтительно по сравнению с присоединением к **замкнутым** лигандам.
- ③ В случае **четных открытых** полиенов нуклеофильная атака всегда протекает по **терминальному атому углерода**; для **нечетных открытых** полиенов атака происходит по терминальному атому углерода, только если фрагмент ML_n^+ является сильным акцептором электронов.

Правила Дэвиса–Грина–Мингоса (ДГМ) необходимо применять в последовательности ①, ②, ③. Примеры (см. на следующей странице):

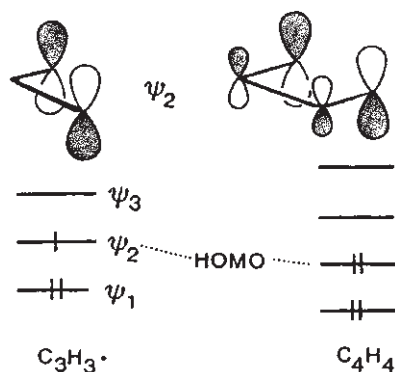
Правило



Объяснение правил ДГМ

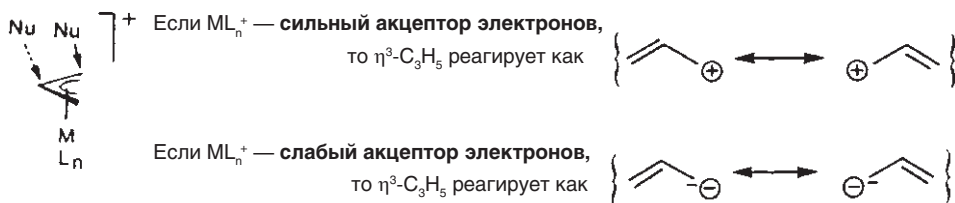
Мы будем исходить из предположения, что скорость нуклеофильной атаки определяется величиной частичного положительного заряда на атоме углерода лиганда. Хемо- и региоселективность нуклеофильной атаки, таким образом, отражает распределение заряда атомах. Различия в заряде должны быть результатом координации с металлом, поскольку в свободных полиенах C_nH_{n+2} и циклических π -углеводородах C_nH_n распределение заряда по цепи C_n достаточно равномерно.

Изменения в распределении заряда в комплексных катионах можно объяснить на примере модельных соединений $C_3H_5^+$ (аллил) и $C_4H_6^+$ (бутадиен). Мы будем мысленно конструировать комплексные катионы из этих нейтральных лигандов и фрагмента ML_n^+ , считая, что из-за положительного заряда на атоме металла в связи металл-лиганд должен доминировать донорный вклад лиганда $L_nM^+ \leftarrow L(VЗМО)$. Удаление электронной плотности с лиганда и соответственно возникновение частичных положительных зарядов пропорционально квадрату коэффициентов ВЗМО на индивидуальных атомах лиганда. Качественно величину положительного заряда можно отобразить размером орбитальных долей:



Согласно диаграмме удаление электронной плотности сильнее всего отражается на **терминальных** углеродах, которые вследствие этого имеют более высокий заряд δ^+ и предпочитают атаковаться нуклеофилами (правило ③).

Ограничение правила ③ также очевидно. В случае четных полиенов ВЗМО лиганда занята двумя электронами, которые заселяют связывающую МО комплекса. Поэтому независимо от акцепторной силы ML_n^+ образование МО всегда будет приводить к возникновению частичных положительных зарядов ($0 < q < +2$) на полиене. С другой стороны, нечетные полиены взаимодействуют с металлом при помощи одноэлектронной ВЗМО, поэтому в зависимости от акцепторной силы фрагмента ML_n^+ на лиганде может образоваться как положительный, так и отрицательный заряд ($-1 < q < +1$). Это означает, что в простейшем случае η^3 -аллил может выступать как $C_3H_5^-$ или как $C_3H_5^+$:



Поскольку перенос заряда больше для четных полиенов ($0 < q < +2$), чем для нечетных ($-1 < q < +1$), следует ожидать более высокой реакционной способности первых по отношению к нуклеофилам (правило ①).

Предпочтительная атака нуклеофилами комплексов с открытыми полиенами, вероятно, вызвана тем, что в открытых полиенах распределение зарядов менее сбалансировано, чем в циклических соединениях (правило ②). При более подробном обсуждении, конечно, необходимо учитывать эффекты заместителя и возможные конкурирующие реакции (например, нуклеофильную атаку по СО). Надежность правил ДГМ связана с зарядовым контролем нуклеофильной атаки. Если процесс является орбитально контролируемым, наблюдаемая региоселективность отклоняется от той, которую предсказывают правила; такие примеры были, в частности, приведены Хоффманом (*Hoffmann*, 1985).

Дополнение 9. Спектроскопия ЯМР металлоорганических соединений

Двумя наиболее важными методами определения структуры металлоорганических молекул являются рентгеноструктурный анализ и спектроскопия ЯМР. Эти методы дополняют друг друга, так как позволяют изучать строение молекул в разных агрегатных состояниях. Отметим, что в последнее время для исследования элементоорганических соединений все больше используют спектроскопию ЯМР в твердом теле. В этом разделе мы рассмотрим основные аспекты, оставив в стороне технические детали, в частности непрерывно развивающуюся область импульсных методов ЯМР.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C

Несмотря на низкое природное содержание ^{13}C (1,1%) и относительно низкую чувствительность (1,6% от чувствительности ядер ^1H), спектроскопия ЯМР ^{13}C стала незаменимым методом в элементоорганической химии. Необходимо отметить следующие важные аспекты применения этого метода:

1. Спектры ЯМР ^{13}C с широкополосной развязкой от протонов в отсутствие других магнитных ядер представляют собой набор узких сигналов. Поскольку диапазон сдвигов в спектроскопии

ЯМР ^{13}C гораздо больше, чем в спектроскопии ЯМР ^1H , спектроскопия ЯМР ^{13}C применяется для определения строения молекул и состава смесей изомеров, а также для тщательного изучения тонких структурных деталей. Если центральный атом металла имеет магнитный момент, высокое изотопное содержание и достаточно короткие времена релаксации T_1 и T_2 (например, ^{103}Rh , ^{195}Pt), то можно наблюдать спин-спиновое взаимодействие $J(\text{M}, ^{13}\text{C})$, которое дает информацию о природе связи металл–лиганд.

- Анализ спектров ЯМР ^{13}C без развязки от протонов дает величины констант спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$. Вместе с величинами $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ из спектров ЯМР ^1H они описывают структуру соединения и гибридизацию атомов углерода. Особенно информативны геминальные и вицинальные константы спин-спинового взаимодействия, которые дают информацию об изменении порядка π -связей внутри лиганда.
- Специальные методы позволяют исследовать изотопмерные соединения, которые содержат два соседних ядра ^{13}C (даже в природном содержании), что позволяет получить величины $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$. Эти величины дают информацию о гибридизации соответствующих атомов углерода и порядке связи C—C. Более того, для некоторых комплексов металлов имеет место линейная корреляция между $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ и длиной связи $d(\text{C}—\text{C})$.
- Спектроскопия ЯМР ^{13}C особенно хорошо подходит для изучения обменных процессов. Диапазон химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C примерно в 5 раз больше чем в спектрах ^1H , что позволяет изучать значительно более быстрые процессы во всем динамическом диапазоне. Так, с помощью спектроскопии ЯМР ^1H можно изучать только области быстрого обмена для переориентации лиганда в комплексе (циклооктатетраен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (ср. с. 513), тогда как методом ЯМР ^{13}C можно исследовать весь диапазон скоростей от быстрого до медленного обмена. Кроме того, отсутствие расщепления сигналов, характерное для спектров ЯМР ^{13}C в условиях развязки от протонов, делает анализ формы линии менее громоздким, чем анализ соответствующих спектров ЯМР ^1H .

I. Химические сдвиги для ядер ^{13}C в диамагнитных металлоорганических соединениях

Для количественной интерпретации химических сдвигов Рэмзи ввел понятие константы экранирования ядра (σ), которую обычно используют вместо химического сдвига (δ). Химический сдвиг зависит от диамагнитного и парамагнитного вкладов в константу экранирования (уравнение 1). Принято, что химический сдвиг и константа экранирования имеют противоположный знак.

$$\sigma_i = \sigma_i^{\text{dia}} + \sigma_i^{\text{para}} + \sigma_{ij} \quad (1)$$

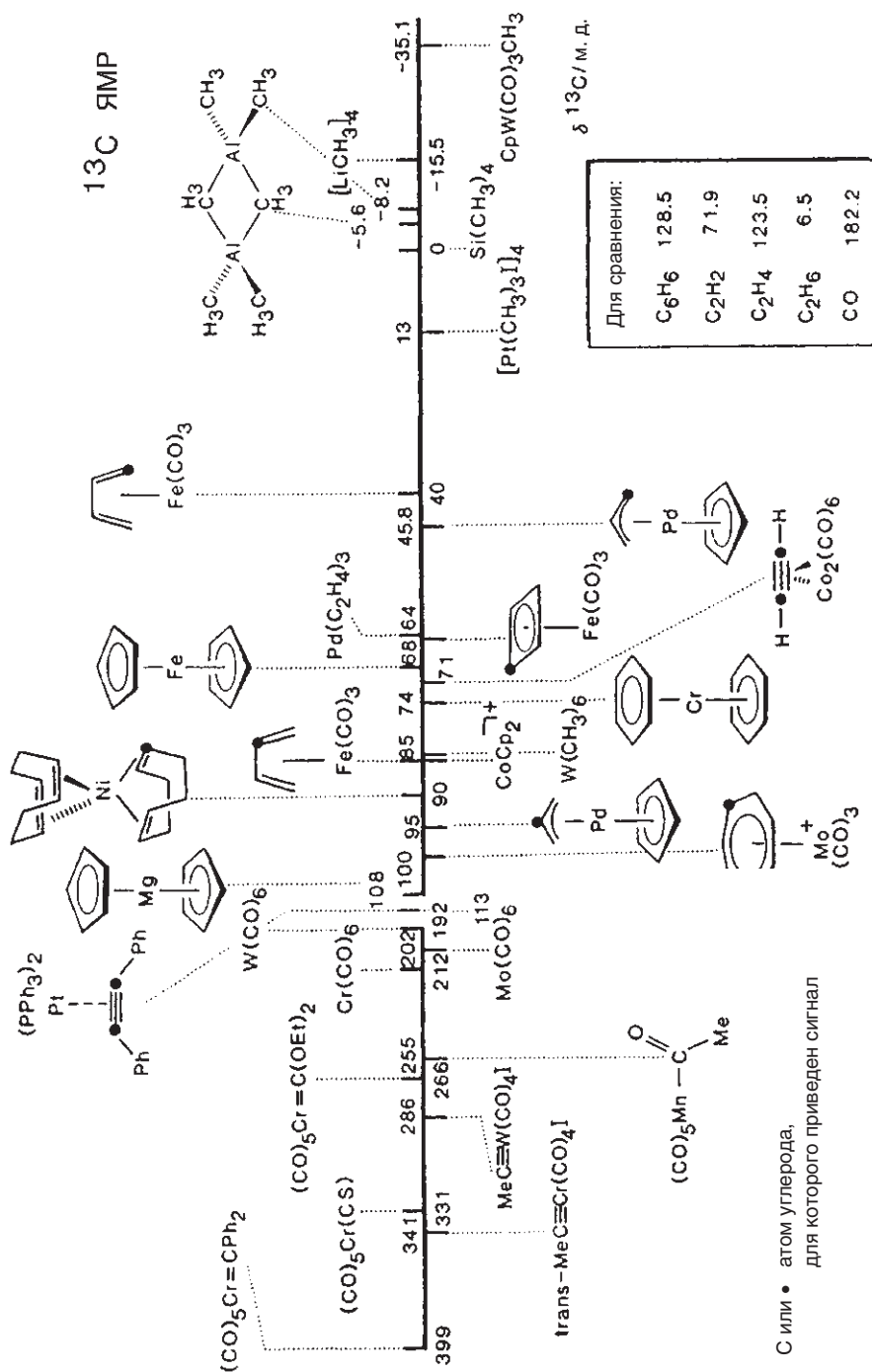
Диамагнитный вклад в константу экранирования σ_i^{dia} определяется невозмущенным сферическим движением электронов и играет доминирующую роль в спектроскопии ЯМР ^1H .

Парамагнитный вклад в константу экранирования σ_i^{para} учитывает возможные возмущения электронного движения, а также несферичность распределения зарядов и действует в обратном направлении к составляющей σ_i^{dia} . Согласно Рэмзи (*Ramsay*, 1950), значение σ_i^{para} можно вычислить с использованием уравнения (2), если установлена энергия возбуждения электронов ΔE :

$$\sigma_i^{\text{para}} = - \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \langle r^{-3} \rangle_{\text{np}} [Q_{ii} + \sum_{i \neq j} Q_{ij}] / \Delta E \quad \begin{array}{l} \mu_0 \text{ — магнитная проницаемость (вакуума)} \\ \mu_B \text{ — магнетон Бора} \end{array} \quad (2)$$

Кроме r — среднего радиуса $2p$ -орбиталей соответствующего атома углерода — в уравнение (2) входит параметр Q_{ii} (электронная плотность на атоме i) и Q_{ij} (порядок связи между атомами i и j). Как и в случае со средней энергией возбуждения ΔE , которую трудно определить экспериментально, Q_{ii} и Q_{ij} часто можно получить только из расчетов по методу МО. ΔE обычно аппроксимируют разностью между энергиями ВЗМО и НВМО.

Третий **нелокальный вклад** σ_{ij} описывает влияние удаленных электронов (например, эффекты кольцевого тока); этот вклад в общем случае не учитывается при простом анализе сдвигов. Парамагнитный вклад σ_i^{para} является основным для всех ядер, кроме водорода. В ряде случаев уравнение (2) позволяет связать химический сдвиг $\delta(^{13}\text{C})$ и электронную структуру соответствующей молекулы. Однако, как и для других ядер, количественная интерпретация $\delta(^{13}\text{C})$ до сих пор затруднительна в основном из-за влияния на парамагнитный вклад различных факторов, которые невозможно точно оценить.



Координация органического лиганда с металлофрагментом приводит к характерному изменению резонансных частот сигналов. Сдвиг за счет координации $\Delta\delta$ определяют как разность между химическим сдвигом сигнала координированного атома и сдвигом того же атома в свободном лиганде:

$$\Delta\delta = \delta(\text{комплекс}) - \delta(\text{лиганд}) \quad (3)$$

Диаграмма (с. 417) содержит типичные значения $\delta(^{13}\text{C})$ для координированных с металлом атомов углерода различных классов металлоорганических соединений.

1. Химические сдвиги для σ -связанных лигандов

а) σ -Алкильные комплексы

Величина $\delta(^{13}\text{C})$ α -углеродных атомов, напрямую связанных с металлом, в значительной степени зависит от природы центрального атома и окружающих его лигандов. При координации наблюдаются как положительные, так и отрицательные сдвиги $\Delta\delta(^{13}\text{C})$. Положительные величины $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ (сдвиг в слабое поле) характерны в первую очередь для комплексов Zr, Hf, Nb и Ta. Небольшие положительные сдвиги $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ также часто встречаются для β -углеродных атомов, тогда как атомы в γ -положении имеют малые отрицательные значения.

б) Карбеновые и карбиновые комплексы

Величины $\delta(^{13}\text{C})$ карбеновых и карбиновых комплексов металлов лежат в диапазоне 200–400 м.д. Аналогичное по величине дезэкранирование встречается для карбениевых ионов. Поэтому разумно предположить, что карбеновые и карбиновые атомы углерода в соответствующих комплексах несут частичный положительный заряд. Аналогично тому, как это происходит для карбокатионов, π -донорные заместители (OR, NR₂) на карбеновом атоме углерода комплекса вызывают значительные сильнополюсные сдвиги сигналов ^{13}C .

в) Карбонильные комплексы

Величины $\delta(^{13}\text{C})$ для карбониллов металлов лежат в диапазоне 150–220 м.д. для терминальных карбонильных групп и 230–280 м.д. для мостиковых карбониллов. Экранирование карбонильных групп возрастает с увеличением атомного номера металла, например: для Cr(CO)₆ δ = 212, Mo(CO)₆ 202, W(CO)₆ 192 м.д. Для структурно родственных комплексов одного и того же металла была найдена корреляция между химическим сдвигом $\delta(^{13}\text{C})$ и силовой константой валентных колебаний $k(\text{CO})$: увеличение силовых констант приводит к параллельному увеличению экранирования (Butler, 1979).

2. Химические сдвиги для π -связанных лигандов

Для олефиновых комплексов характерны большие отрицательные координационные сдвиги (сдвиги в сильное поле) для протонов и ядер ^{13}C . Различные авторы предпринимали попытки объяснить величины $\Delta\delta(^1\text{H})$ и $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ на основе доминантного вклада одной из компонент. Приводились следующие объяснения отрицательных координационных сдвигов:

- изменение плотности заряда на атомах лиганда;
- изменение порядка внутрилигандных π -связей;
- изменение гибридизации связанных с металлом углеродных атомов;
- различные анизотропные эффекты.

Поскольку эти эффекты, по крайней мере частично, взаимосвязаны, неудивительно, что суждения о доминантном влиянии одного из них достаточно противоречивы (Trahanovsky, 1974). В последние десятилетия был достигнут значительный прогресс в расчете параметров ЯМР (и ЭПР); современное состояние проблемы отражено в обзоре (Kaupp et al, 2004).

Характерные спектры ЯМР ^{13}C имеют η^3 -аллильные и η^4 -диолефиновые комплексы. В аллильных комплексах терминальный атом углерода обычно более сильно экранирован (40–80 м.д.), чем центральный атом углерода (70–110 м.д.). Для аллильных комплексов M(d¹⁰) экранирование терминального и центрального атомов углерода возрастает в ряду Pd < Ni < Pt.

В случае диолефиновых комплексов координационный сдвиг терминальных атомов углерода C1 также больше по величине (иногда в три раза), чем для внутренних атомов C2. Соотношение $\Delta\delta(C1)/\Delta\delta(C2)$ возрастает с увеличением атомного номера металла.

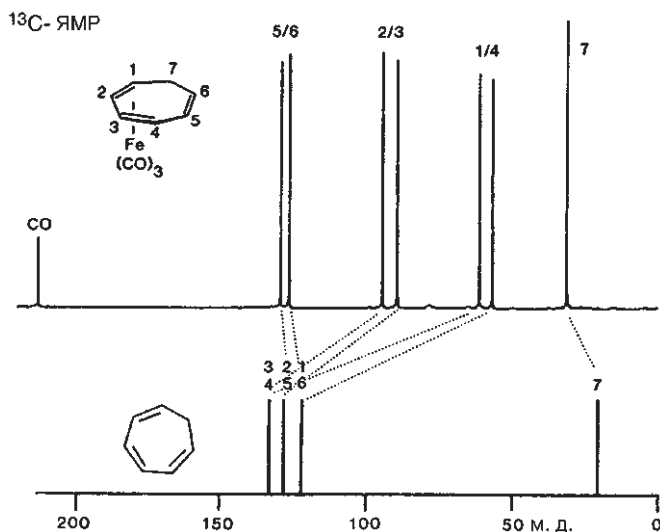
Пример:

$(\eta^4\text{-бутadien})M(\text{CO})_3$	M =	Fe	Ru	Os
$\Delta\delta(C1)/\Delta\delta(C2)$		1.47	1.65	1.68

Возможное объяснение этой тенденции — более интенсивная регибридизация $sp^3 \rightarrow sp^2$ терминального атома углерода в комплексах более тяжелых металлов.

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (η^4 -циклогептатриен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ может служить примером различия в экранировании координированных и некоординированных атомов углерода, а также различия между сигналами терминальных и интернальных атомов в η^4 -бутадиеновом фрагменте. Низкая интенсивность сигнала CO типична для карбониллов металлов и объясняется отсутствием связанных с ним атомов водорода. Это приводит к увеличению времени релаксации T_1 для ядра ^{13}C в CO и, следовательно, к частичному насыщению сигнала.

Спектры ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ комплекса (η^4 -циклогептатриен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и свободного циклогептатриена:



II. Константы спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}, \text{X})$

В растворе вследствие теплового движения молекул дипольные взаимодействия через пространство усредняются и наблюдаются только скалярные спин-спиновые взаимодействия $^nJ(\text{A}, \text{X})$, которые передаются электронами. Скалярные спин-спиновые взаимодействия $^nJ(\text{A}, \text{X})$ не зависят от силы внешнего магнитного поля; обычно их выражают в частотных единицах (Гц) (n — обозначает число связей между атомами A и X).

Для сравнения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) различных ядер, удобно использовать приведенные константы $^nK(\text{A}, \text{X})$, а не скалярные $^nJ(\text{A}, \text{X})$. Первые отражают влияние электронного окружения более прямым образом, поскольку не зависят от величины и знака гиромангнитного отношения γ . Приведенные константы спин-спинового взаимодействия определяют согласно формуле

$$^nJ(\text{A}, \text{X}) = h \frac{\gamma_{\text{A}}}{2\pi} \frac{\gamma_{\text{X}}}{2\pi} ^nK(\text{A}, \text{X}) \quad (4)$$

Эти константы обычно представляют в виде суммы орбитального члена K^{OD} , дипольного члена K^{DD} и контактного взаимодействия Ферми K^{FC} :

$${}^nK(A,X) = K^{OD} + K^{DD} + K^{FC} \quad (5)$$

Для легких элементов без свободных электронных пар (например, 1H , ${}^{13}C$) величина КССВ через одну связь определяется контактным взаимодействием Ферми K^{FC} и для ее вычисления было предложено упрощенное уравнение (Pople, 1964)

$${}^nK(A,X) \approx K^{FC} = 16\pi/9 \mu_B ({}^3\Delta E)^{-1} [S_A^2(0)S_X^2(0)P^2s_A s_X] \quad (6)$$

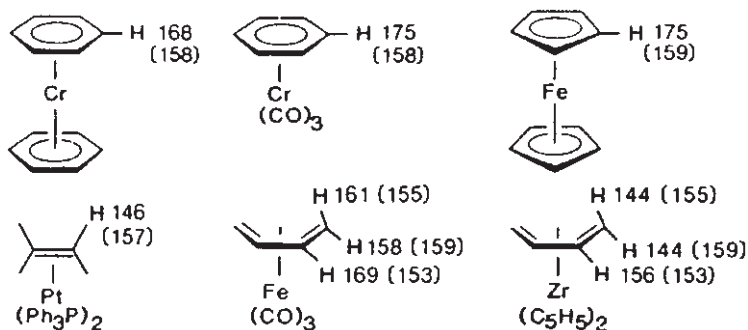
где ${}^3\Delta E$ — средняя энергия триплетного возбужденного состояния, $S_A^2(0)$ и $S_X^2(0)$ — электронная плотность на валентных s-орбиталях на ядрах А и X соответственно, $P^2s_A s_X$ — порядок s-связи между А и Х.

Для спин-спинового взаимодействия через несколько связей и для атомов, несущих свободные электронные пары (например, ${}^{19}F$), следует рассматривать также вклады K^{OD} и K^{DD} . Поэтому константы спин-спинового взаимодействия ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$ в принципе дают информацию о гибридизации определенного атома углерода.

Типичные величины ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$ в свободных углеводородах — 25, 157 и 250 Гц для sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации соответственно. Применимо следующее полезное правило:

$${}^1J({}^1H, {}^{13}C) \approx 500 s, \text{ где } s - \text{доля } s\text{-характера орбитали для связи } C-H$$

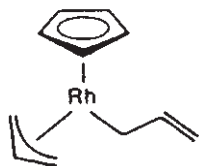
КССВ ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$ некоторых π -комплексов и свободных лигандов (в скобках):



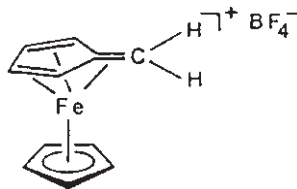
Очевидно, что π -координация может повысить значения ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$, уменьшить их или оставить неизменными. В то время как простого объяснения для увеличения ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$ в η^6 -ареновых и η^5 -циклопентадиенильных комплексах (Günther, 1980) в настоящий момент не существует, изменения КССВ в олефиновых комплексах можно объяснить, принимая во внимание структурные данные. Так, уменьшение ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$ для этилена при образовании комплекса $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2-C_2H_4)$ можно объяснить частичным изменением гибридизации углеродных атомов от sp^2 к sp^3 , что коррелирует со структурными данными для η^2 -олефиновых комплексов (с. 367 и далее). Аналогичным образом, уменьшение ${}^1J({}^1H, {}^{13}C)$ для терминальных углеродных атомов в $(C_5H_5)_2Zr(\eta^4-C_4H_6)$ является результатом регибридизации, уменьшающей вклад s-орбитали в связь C-H. Центральный атом углерода при этом сохраняет sp^2 -гибридизацию. Заметим, что исходя из структурных данных бутадиеновые комплексы ранних переходных металлов лучше представлять как металлациклопентены (с. 372). Более запутанная ситуация сложилась для комплексов $(\eta^4\text{-диен})Fe(CO)_3$ (von Philipsborn, 1976), так как в этом случае помимо регибридизации происходит скручивание терминальных связей C—C (с. 422).

Часто можно объяснить наблюдаемую тенденцию в изменении $^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$, но этот параметр пока нельзя еще рассматривать как безошибочный диагностический инструмент.

Константы $^1J(\text{M}, ^{13}\text{C})$ содержат информацию о природе связи металл–углерод. Значительно более высокие значения наблюдаются для σ -комплексов по сравнению с π -комплексами, что свидетельствует о большем s -характере σ -связи $\text{M}-\text{C}$.



В комплексе **(Cp)Rh(σ -аллил)**-(π -аллил) σ -связь $\text{Rh}-\text{C}$ имеет $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 26$ Гц, тогда как для π -связанного аллила константы равны $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 14\text{--}16$ Гц.



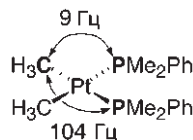
Исходя из КССВ $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C}) = 1,5$ Гц Коридзе высказал предположение, что экзоциклический атом углерода **α -ферроценилкарбениевого** иона (обогащенного ^{57}Fe) не имеет σ -связи с центральным атомом металла (Fe^0), поскольку такие связи обычно дают КССВ около 9 Гц, тогда как величины 1,5–4,5 Гц наблюдаются для связей $\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}$ в π -комплексах (Koridze, 1983; см. также с. 497).

Как следствие значительных различий в величинах гиромагнитных отношений γ_{M} константы $^1J(\text{M}, ^{13}\text{C})$ имеют значительный разброс величин. Так, в отличие от упомянутых выше небольших значений $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C})$ и $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C})$ большие величины встречаются для других металлов. Например: $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 43$ Гц в WMe_6 , $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 126$ Гц в $\text{W}(\text{CO})_6$, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_{\text{Me}}) = 568$ Гц, $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_{\text{CO}}) = 2013$ Гц в *цис*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Me}]^-$. Приведенные КССВ $^1J(\text{M}, ^{13}\text{C})$ также больше, чем $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$.

Даже в случае высокого изотопного содержания ЯМР-активного металла $^1J(\text{M}, ^{13}\text{C})$ можно наблюдать только в том случае, если время релаксации T_1 обоих ядер, участвующих в спин-спиновом взаимодействии относительно велико по сравнению с $1/(2\pi J)$, т.е. $T_1 > 10,1/(2\pi J)$. Это условие обычно выполняется для взаимодействия между ядрами со спином $I = 1/2$. Если, с другой стороны, время T_1 для одного из взаимодействующих ядер очень короткое ($T_1 \ll 10,1/(2\pi J)$), то в спектре вместо мультиплета наблюдается узкий синглет. Эта ситуация типична для соединений с ядром M , имеющим квадрупольный момент. В том случае, когда T_1 и $1/(2\pi J)$ имеют сравнимые величины, наблюдается сильно уширенный мультиплет.

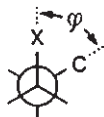
Геминальные КССВ $^2J(\text{X}, ^{13}\text{C})$ дают стереохимическую информацию о комплексе:

Для комплексов тяжелых переходных металлов, таких как Ru, Os, Rh, Ir и Pt, константы $^2J(\text{X}, ^{13}\text{C})$ сильно отличаются по величине для *цис*- и *транс*-изомеров. Например: в *цис*- $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ КССВ $^2J_{\text{транс}}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ равна 104 Гц, а $^2J_{\text{цис}}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ — только 9 Гц.



Вицинальные КССВ ${}^3J(\text{M}, {}^{13}\text{C})$ и ${}^3J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ зависят от длины центральной связи, торсионного угла φ и электроотрицательности заместителей. Зависимость от торсионного угла φ дается уравнением типа уравнения Карплуса (см. учебники по спектроскопии ЯМР; A , B и C – эмпирические константы)

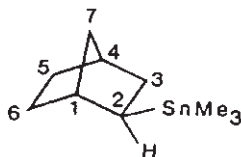
$${}^3J(X, C) = A \cos^2 \varphi + B \cos \varphi + C$$



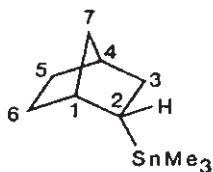
Так, изучение платинациклов, а также *экзо*- и *эндо*-норборнилтриметилстаннанов показало, что КССВ ${}^3J(\text{M}, {}^{13}\text{C})$ в сегменте $\text{M}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ подчиняется зависимости Карплуса от торсионного угла φ .

Пример

КССВ ${}^3J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ в Гц:



Sn-C(4) = 23,0
Sn-C(6) = 69,0
Sn-C(7) = 0,0

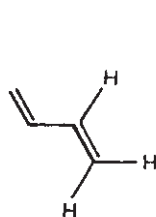


Sn-C(4) = 22,0
Sn-C(6) = 34-36
Sn-C(7) = 59,0

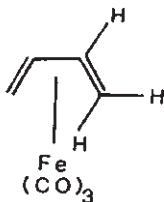
$A = 25,2$
 $B = 7,6$
 $C = 30,4$

Экспериментально полученные параметры A , B и C уравнения Карплуса для ${}^3J({}^{119}\text{Sn}, {}^{13}\text{C})$ можно применять для изучения структуры и конформации оловоорганических соединений (Kuivila, 1974).

В комплексах $(\eta^4-1,3\text{-диен})\text{металл}$, где лиганд связан скорее по π -, а не σ -типу, вицинальные константы ${}^3J(X, \text{H})$, $X = \text{C}$ или H , дают информацию о геометрии лиганда. После координации с металлофрагментом ML_n вицинальные *цис*- и *транс*-константы ${}^3J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H})$ и ${}^3J({}^1\text{H}, {}^1\text{H})$ уменьшаются в разной степени. Этот эффект можно объяснить скручиванием терминальной $\text{C}-\text{C}$ -связи, которое приводит к тому, что *эндо*-заместитель отодвигается от атома металла, а *экзо*-заместитель к нему приближается (с. 372). В случае (4-метил-1,3-пентадиен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ вицинальная константа ${}^3J_{\text{транс}}({}^{13}\text{C}_{\text{Мет}}, {}^1\text{H})$ уменьшается настолько, что становится меньше, чем ${}^3J_{\text{цис}}({}^{13}\text{C}_{\text{Мет}}, {}^1\text{H})$, что невозможно для свободного олефина (von Philipsborn, 1988).



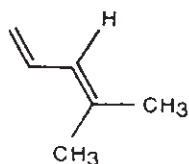
${}^3J_{\text{цис}}(\text{H}, \text{H}) = 10,17$ Гц
 ${}^3J_{\text{транс}}(\text{H}, \text{H}) = 17,05$ Гц



${}^3J_{\text{цис}}(\text{H}, \text{H}) = 6,93$ Гц
 ${}^3J_{\text{транс}}(\text{H}, \text{H}) = 9,33$ Гц

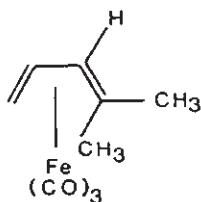
Уменьшение

32%
45%



$$^3J_{\text{цис}}(\text{C,H}) = 7,0 \text{ Гц}$$

$$^3J_{\text{транс}}(\text{C,H}) = 8,2 \text{ Гц}$$



$$^3J_{\text{цис}}(\text{C,H}) = 5,0 \text{ Гц}$$

$$^3J_{\text{транс}}(\text{C,H}) = 3,5 \text{ Гц}$$

Уменьшение

28%

57%

III. Влияние динамических процессов

Спектроскопия ЯМР ^{13}C не ограничена анализом только статических молекул и хорошо подходит для изучения меж- и внутримолекулярных динамических процессов, в частности для определения энергии активации, поскольку форма резонансных сигналов зависит от температуры. Для динамических процессов, в которых наблюдаемое ядро переходит из магнитного окружения А в магнитное окружение В с константой скорости k , можно выделить следующие предельные случаи:

- область **медленного обмена** ($k \ll \Delta\omega$);
 - область **промежуточного обмена (коалесценция)** ($k \approx \Delta\omega$);
 - область **быстрого обмена** ($k \gg \Delta\omega$);
- ($\Delta\omega$ — разность резонансных частот наблюдаемого ядра в двух магнитных окружениях).

Количественная интерпретация таких спектров возможна без компьютерного моделирования только в простейшем случае — при циклическом обмене между двумя магнитными окружениями («двухпозиционный обмен»). Для этого часто наблюдаемого в эксперименте обменного процесса константы скорости легко вычислить с помощью приближенных формул. При равной заселенности положений А и В верны следующие выражения:

В области **медленного обмена**

$$k = \pi (W_{1/2} - W_{0_{1/2}})$$

В точке **коалесценции**

$$k = \pi \Delta\omega / \sqrt{2} = 2,22 \Delta\omega$$

В области **быстрого обмена**

$$k = (\pi \Delta\omega^2) / 2 (W_{1/2} - W_{0_{1/2}})$$

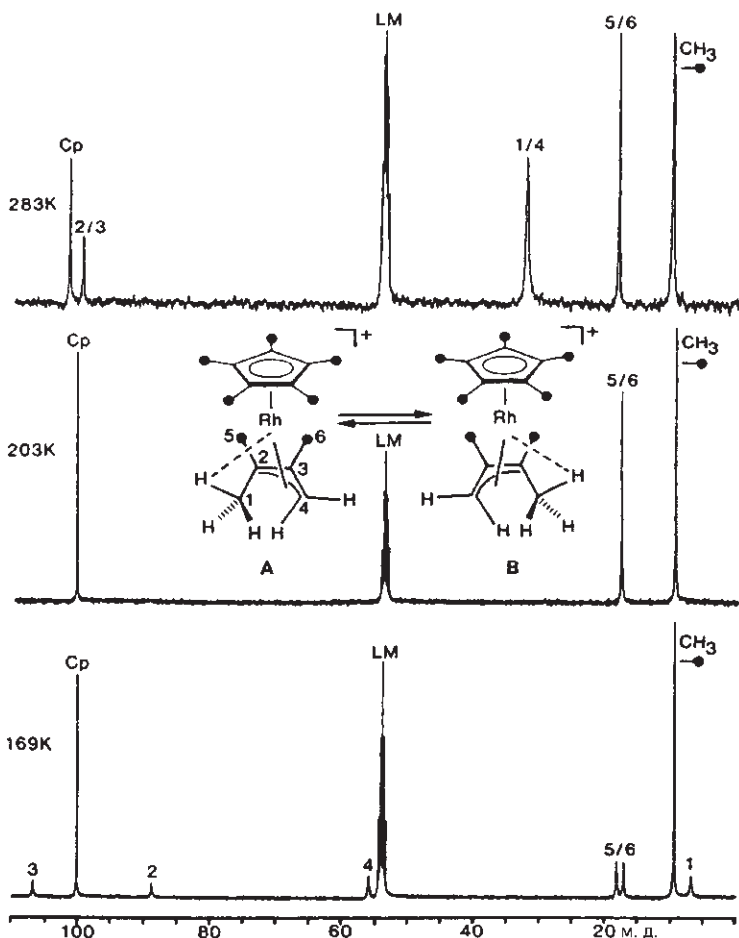
$W_{0_{1/2}}$ представляет собой ширину линии на полувысоте в условиях отсутствия обмена (например, ширину линии сигнала растворителя на полувысоте в Гц). При регистрации спектра при разных температурах можно вычислить свободную энергию активации ΔG^\ddagger , а также вклады от свободной энтальпии ΔH^\ddagger и свободной энтропии ΔS^\ddagger с использованием уравнения Эйринга. Энтальпия активации ΔH^\ddagger является мерой высоты энергетического барьера, тогда как энтропия активации ΔS^\ddagger отражает изменение в геометрии при приближении к переходному состоянию.

Для многих обменных процессов можно одновременно зарегистрировать спектры ЯМР нескольких магнитных ядер (например, ^1H , ^{13}C и ^{31}P). Разумный выбор одного из них позволяет значительно упростить анализ обменного процесса. Однако чтобы проверить самосогласованность данных, можно посоветовать осуществлять измерение спектров ЯМР на всех активных ядрах.

Пример: Катион $[(C_5Me_5)Rh(2,3\text{-диметилбутенил})]^+$ находится в равновесии между двумя энантиомерными формами **A** и **B**. В спектре ЯМР 1H эта «стереохимическая нежесткость» представляет собой «пятнадцатипозиционный обмен», так как следует учитывать вращение терминальной метильной группы, которая координирована с металлом через агостическое взаимодействие C–H–M.

С другой стороны, в спектре ЯМР ^{13}C имеет место более простой случай «двухпозиционного обмена» ($1 \leftrightarrow 4$, $2 \leftrightarrow 3$, $5 \leftrightarrow 6$). Для этого процесса обмена $A \leftrightarrow B$ были вычислены следующие параметры: $\Delta G^\ddagger_{300K} = 38,9$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger \approx 29$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger \approx -35$ кДж·моль $^{-1}$ ·K $^{-1}$ (Salzer, von Philipsborn, 1987).

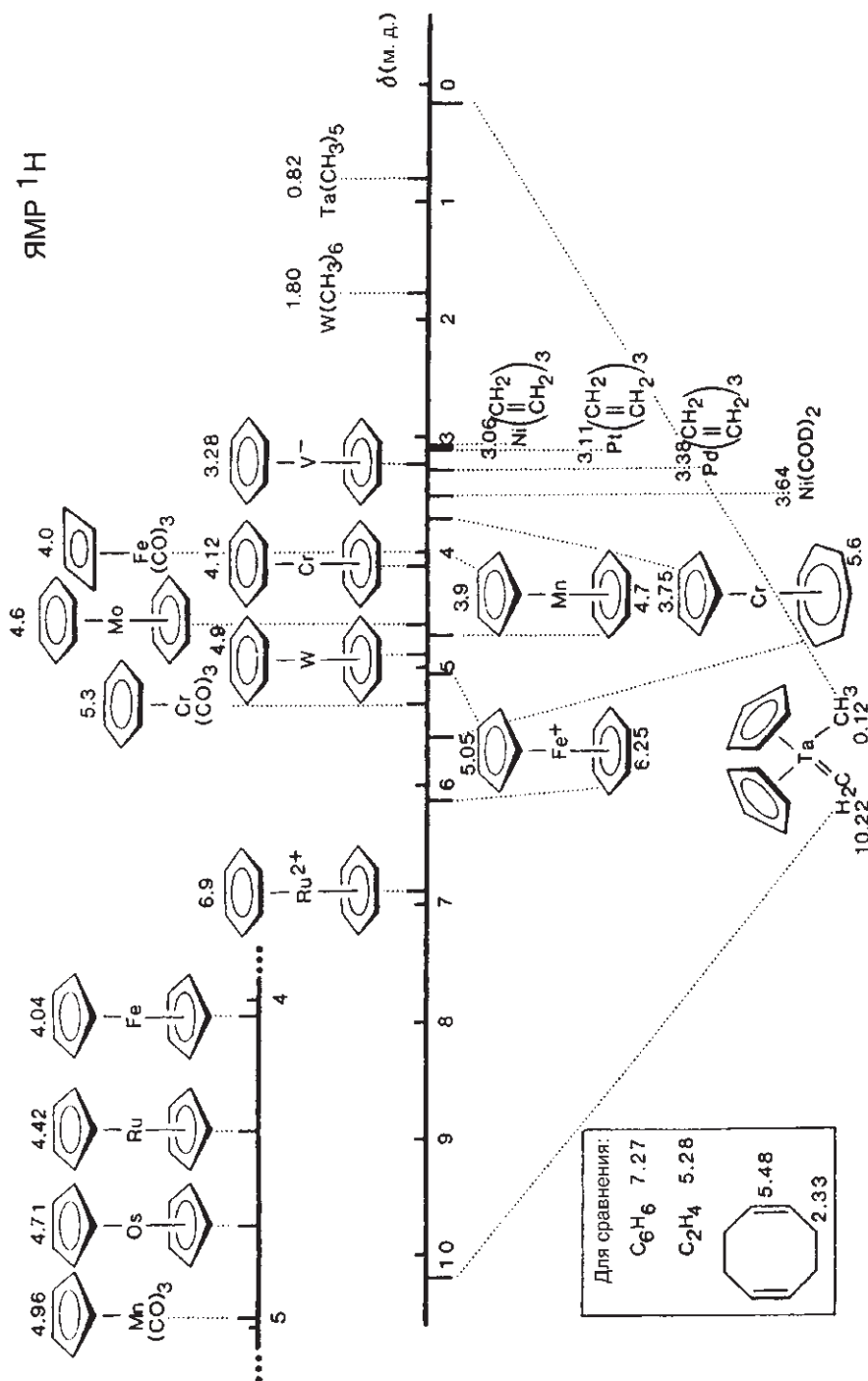
Спектр ЯМР ^{13}C $[(C_5Me_5)Rh(2,3\text{-диметилбутенил})]BF_4$ (CD_2Cl_2 , 100,8 МГц):



283 К: быстрый обмен,

203 К: коалесценция сигналов $1 \leftrightarrow 4$, $2 \leftrightarrow 3$,

169 К: медленный обмен.



Спектроскопия ЯМР ^1H

Сигналы в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) элементоорганических соединений наблюдаются в диапазоне $25 > \delta(^1\text{H}) > -40$ м.д.; парамагнитные элементоорганические комплексы могут иметь химические сдвиги в диапазоне нескольких сотен м.д. (например, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{V}^+$, $\delta(^1\text{H}) = 290$ м.д.). В последнем случае возможность детектирования сигнала имеет определенные ограничения, налагаемые временем электронной спин-решеточной релаксации. (Детали см. в книгах: *La Mar, Horrocks, Holm, NMR of Paramagnetic Molecules*, New York, 1973; *Воронов В. К., Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР*, Наука, Сиб. отд.-е., Новосибирск, 1989.)

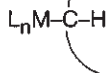
При обсуждении спектральных свойств ЯМР диамагнитных элементоорганических соединений удобно выделить три типа комплексов, различающихся расстоянием металл—протон:

а



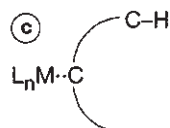
Н непосредственно
связан с М

б



Н связан с $\eta\text{-C}$

в



Н связан с С

а Связанные с металлом атомы водорода, которые в элементоорганической химии часто рассматривают как гидриды, претерпевают особо сильное экранирование:

Гидрид	$\delta(^1\text{H})$, м.д.	Гидрид	$\delta(^1\text{H})$, м.д.
$[(\text{CO})_5\text{CrH}]^-$	-6.9	Cp_2MoH_2	-8.8
$(\text{CO})_5\text{MnH}$	-7.5	$\text{Cp}_2\text{MoH}_3^+$	-6.1
$(\text{CO})_5\text{ReH}$	-5.7	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrH}$	-5.5
$(\text{CO})_4\text{FeH}_2$	-11.1	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoH}$	-5.5
$(\text{CO})_4\text{RuH}_2$	-7.6	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WH}$	-7.3
$(\text{CO})_4\text{OsH}_2$	-8.7	Cp_2FeH^+	-2.1
$(\text{CO})_4\text{CoH}$	-10.7	Cp_2RuH^+	-7.2
<i>транс</i> -(Et_3P) $_2\text{ClPtH}$	-16.8		
		$\mu\text{-H} \left\{ \begin{array}{l} (\text{CO})_{10}\text{Cr}_2\text{H}^- \\ (\text{CO})_{11}\text{Fe}_3\text{H}^- \\ (\text{CO})_{24}\text{Rh}_{13}\text{H}_3^{2-} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} -19.5 \\ -15.0 \\ -29.3 \end{array}$

Для родственных соединений экранирование имеет тенденцию возрастать с увеличением атомного номера в периоде, однако четкой закономерности по группам Периодической системы не наблюдается. Мостиковый гидрид ($\mu\text{-H}$) проявляется в еще более сильном поле, чем терминальный гидрид. Положительный заряд приводит к сдвигу в слабые поля, тогда как отрицательный заряд — к сильнополольному сдвигу. Гидридные металлические кластеры, в которых ион H^- «спрятан» в полости полиэдра M_n , демонстрируют иное поведение.

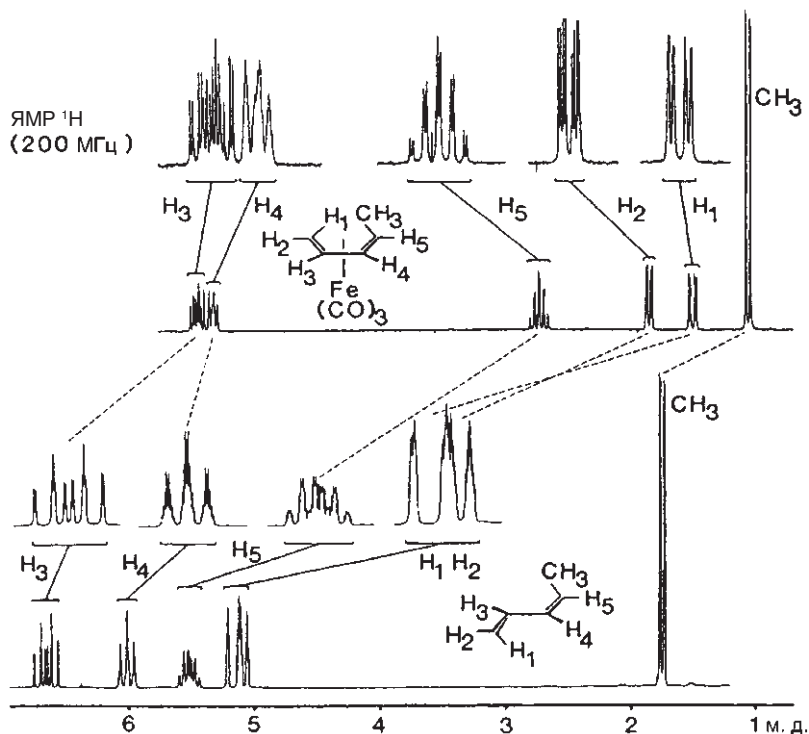
Примеры: $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ (с. 558): $\delta(^1\text{H}) = +23,2$ м.д.; $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$: $\delta(^1\text{H}) = +16,4$ м.д. (*Chini*, 1979).

При попытке объяснить данные ЯМР ^1H для гидридов переходных металлов следует учитывать, что протоны в отличие от тяжелых ядер испытывают **внутри-** (σ_i) и **меж-** (σ_{ij}) **атомное экранирование** приблизительно равной величины.

Если диапазон значений $\delta(^1\text{H})$ сравнить для гидридов переходных и непереходных элементов (например, $[\text{AlH}_4]^-$, $\delta(^1\text{H})=0,00$ м.д.), становится очевидно, что переходный металл играет особую роль в связи с водородом. Поэтому большие отрицательные значения $\delta(^1\text{H})$ можно объяснить влиянием парамагнитного экранирующего вклада σ_i^{para} соседнего атома металла (*Buckingham*, 1964). Характерной особенностью комплексов переходных металлов является наличие низлежащих возбужденных электронных состояний, которые примешиваются к основному со-

стоянию под действием внешнего магнитного поля. Таким образом, поле индуцирует магнитный момент на центральном атоме металла, что вызывает на нем дезэкранирующий эффект и экранирующий эффект на гидридном лиганде (σ_i , нелокальный эффект). Квантовохимические расчеты (Ziegler, 1996), позволяющие разделить диа- и парамагнитную составляющие, подтверждают эту картину. Особенно отчетливо роль фрагмента ML_n , связанного с гидридным ионом, можно проиллюстрировать на примере спектров ЯМР 1H полиядерных комплексов с мостиковым водородом. Расчеты указывают на аддитивность парамагнитного вклада в экранирование, что подтверждается экспериментальными значениями $\delta(^1H)$, которые, хотя и являются суммой диа- и парамагнитного вкладов, также характеризуются аддитивностью (ср. данные для $[(CO)_5CrH]^-$ и $[(CO)_{10}Cr_2H]^-$).

(б) Протоны, связанные с координированным углеродным атомом, находятся в гораздо более узком диапазоне значений $\delta(^1H)$. Координационные сдвиги $\Delta\delta(^1H)$ обычно составляют $1 < \Delta\delta < 4$ м.д. и почти всегда отрицательны (ср. с данными корреляционной диаграммы на с. 425).

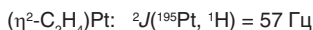
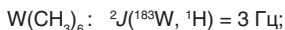


Сравнение координационных сдвигов для лигандов низкой симметрии можно провести на примере спектров ЯМР 1H (η^4 -*цис*-1,3-пентадиен) $Fe(CO)_3$ и свободного *цис*-пентадиена (200 МГц, $CDCl_3$). Значения $\Delta\delta(^1H)$ уменьшаются в следующем порядке:

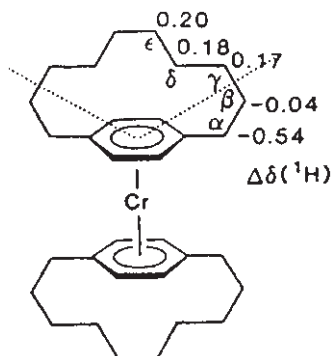
терминальный *эндо* (H_1) > терминальный *экзо* ($H_{2,5}$) > центральный ($H_{3,4}$)

Координационные сдвиги $\Delta\delta(^1H)$ фрагментов η -СН определяются локальными эффектами (частичный заряд, регибридизация) и нелокальными эффектами (анизотропия соседних с металлом групп и возмущение диамагнитного кольцевого тока при координации). Количественная оценка всех этих вкладов пока невозможна. Тем не менее, величина координационного сдвига $\Delta\delta(^1H)$ имеет значительную эвристическую ценность.

Константы спин-спинового взаимодействия $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$, как и $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$, дают информацию о порядках связи внутри лиганда, гибридизации углеродных атомов и геометрии лиганда. В некоторых случаях могут быть разрешены и константы $^2J(\text{M}, ^1\text{H})$, которые характеризуют тип связи металл–лиганд. *Примеры:*



С Протоны, связанные с некоординированными углеродными атомами, характеризуются очень малыми координационными сдвигами $\Delta\delta(^1\text{H})$, что неудивительно. В то время как для экранирования ядер ^{13}C нелокальные эффекты играют весьма незначительную роль, они вносят заметный вклад в экранирование протонов. Эти эффекты особенно значительны в тех случаях, когда координация с металлом воздействует на диамагнитный кольцевой ток и экранирование на периферии аренов.



Бис(1,4-декаметилен- η^6 -бензол)хром является хорошим примером. Область, в которой значения $\Delta\delta(^1\text{H})$ меняют знак, соответствует конической поверхности, разделяющей экранирование и дезэкранирование свободного арена. Напрашивалась мысль, что координация с металлом приводит к частичному «гашению» диамагнитного кольцевого тока (Elschenbroich, 1987). Однако теоретические исследования (Schleyer, 2000) подвергают сомнению такую интерпретацию.

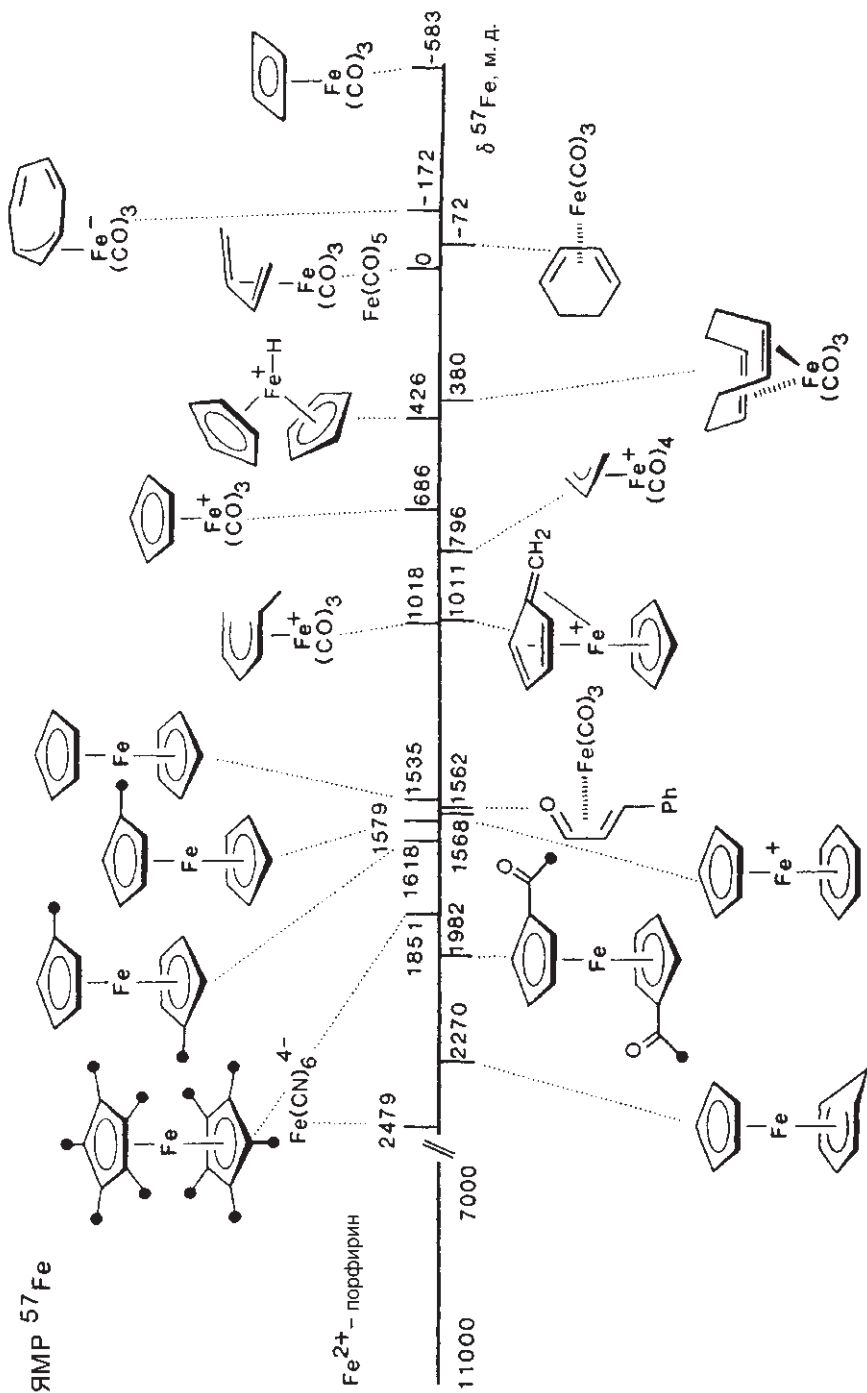
ЯМР-спектроскопия переходных металлов

Спектроскопия ЯМР на ядрах элементов играет все большую роль в химии органических производных как непереходных элементов, так переходных металлов. Чтобы подчеркнуть значение спектроскопии ЯМР на ядрах переходных металлов, можно напомнить, что само явление химического сдвига было открыто при детектировании магнитного резонанса ядра ^{59}Co (Proctor, Yu, 1951).

Отличительной особенностью спектроскопии ЯМР переходных металлов является **большой диапазон химических сдвигов $\delta(\text{M})$** , позволяющий различать даже небольшие структурные изменения, и **доминирование парамагнитного экранирующего вклада σ_p** . Последний зависит от средней энергии возбуждения ΔE , которая по величине приближается к величине щели между ВЗМО и НСМО или расщеплению d-орбиталей в поле лиганда. Это позволяет ожидать наличия взаимосвязи между σ_p и электронной структурой, которая в итоге и была обнаружена. Некоторые характеристики и приложения спектроскопии ЯМР переходных металлов проиллюстрированы ниже тремя примерами спектроскопии ЯМР: ^{57}Fe (2,2%, $I = 1/2$), ^{103}Rh (100%, $I = 1/2$) и ^{59}Co (100%, $I = 7/2$).

Спектроскопия ЯМР ^{57}Fe

Низкая относительная чувствительность ядер ^{57}Fe (всего лишь 0,4% от чувствительности ^{13}C) и отсутствие квадрупольной релаксации (спин ядер ^{57}Fe $I = 1/2$) приводят в некоторых случаях к проблемам насыщения и соответственно к низкой интенсивности сигнала. Однако использование спектрометров, оснащенных сверхпроводящими магнитами с высокой напряженностью поля, и применение специальных методик, таких как метод стационарного состояния (steady state), эксперименты с переносом поляризации и т.д., расширили возможности ЯМР для ядер с $I = 1/2$ и малым магнитным моментом (например, ^{57}Fe , ^{103}Rh и $^{107,109}\text{Ag}$). Это привело к появлению большого количества прикладных исследований на этих ядрах (von Philipsborn, 1999).



Значительное увеличение чувствительности при высоких магнитных полях объясняется зависимостью больцмановского распределения от B_0 и, самое главное, более эффективной спин-решеточной T_1 -релаксацией. Для ядер с $I = 1/2$ в сильном магнитном поле B_0 на скорость релаксации влияет в основном анизотропия химического сдвига, причем $1/T_1$ пропорционально B_0^2 . В случае диолефиновых комплексов Fe и Rh в магнитном поле $B_0 = 9,4$ Т времена релаксации обычно менее 20 с (для порфиринов, содержащих Fe^{II} , T_1 может быть даже 0,02 с). Поэтому часто спектры ЯМР переходных металлов можно зарегистрировать с использованием серийных спектрометров ЯМР стандартными методами фурье-спектроскопии (Benn, 1986).

Химические сдвиги $\delta(^{57}\text{Fe})$ для диамагнитных соединений железа лежат в диапазоне около 12000 м.д. Пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ обычно используется как внешний стандарт и дает сигнал в области сильнополюсного края шкалы. Некоторые неорганические координационные соединения железа включены в корреляционную диаграмму для сравнения (с. 429).

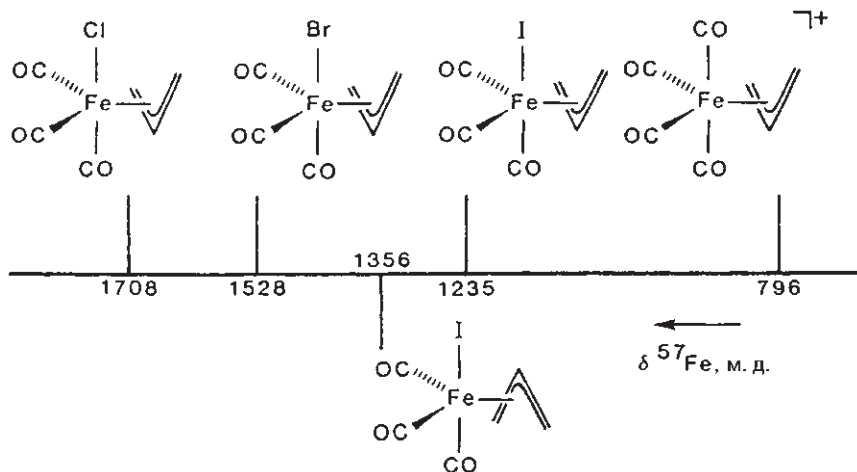
Поскольку парамагнитный экранирующий вклад σ_i^{para} доминирует, химический сдвиг $\delta(^{57}\text{Fe})$ многих комплексов железа можно качественно интерпретировать в рамках формулы Рэмзи с использованием средней энергии возбуждения ΔE (ср. с. 416):

$$\delta_i \sim \sigma_i^{\text{para}} \sim \langle r^{-3} \rangle_{\text{nd}} (Q_{ii} + \sum_{j \neq i} Q_{ij}) / \Delta E$$

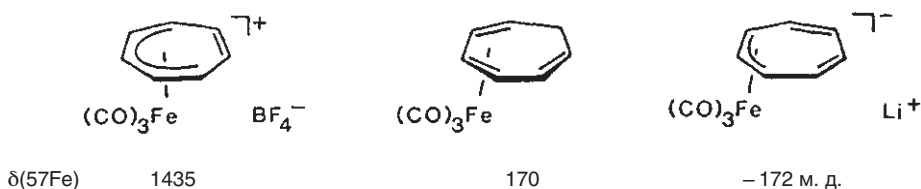
Таким образом, сдвиг $\delta(^{57}\text{Fe})$ зависит от электронной плотности на ядре (Q_{ii}), порядков связей ($\sum Q_{ij}$), средней энергии возбуждения (ΔE) и среднего расстояния валентных d-электронов от ядра (вкладом p-электронов для переходных металлов с частично заполненными d-оболочками можно пренебречь). Поэтому, например, дезэкранирование ядра железа в ферроцене на 1500 м.д. относительно (бутадиен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ можно объяснить меньшей величиной щели ВЗМО—НСМО (0,2 эВ) в Cr_2Fe . Дополнительный вклад в дезэкранирование вносит уменьшение электронной плотности на атоме железа в ферроцене, который формально относят к соединениям Fe^{II} .

В общем случае химический сдвиг зависит от **степени окисления** металла. Сигналы соединений Fe^{II} наблюдаются в слабых полях, а комплексов Fe^0 — в средних или сильных.

Особенно значительное дезэкранирование наблюдается в тех случаях, когда электроотрицательные атомы непосредственно связаны с металлом, как в $(\eta^4\text{-фенилбутен-3-он})\text{Fe}(\text{CO})_3$ или в порфириновых комплексах Fe^{II} . В серии соединений $(\text{аллил})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) химический сдвиг $\delta(^{57}\text{Fe})$ коррелирует с **электроотрицательностью** галогенового заместителя. Следующая серия соединений показывает, что большой диапазон значений $\delta(^{57}\text{Fe})$ позволяет различать даже изомерные комплексы $(\text{аллил})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}$:



Влияние плотности заряда на центральном атоме металла на его магнитное экранирование также имеет место. Это состоит в том, что диапазон химических сдвигов для нейтральных олефиновых или диолефиновых комплексов (δ от -600 до $+500$ м.д.) значительно отличается от аналогичного диапазона для катионных комплексов [(аллил)Fe(CO) $_4$] $^+$ и [(диенил)Fe(CO) $_3$] $^+$ (δ от $+600$ до 1500 м.д.). Эту зависимость от заряда можно убедительно продемонстрировать величинами $\delta(^{57}\text{Fe})$ для ряда аналогичных по структуре, но по-разному заряженных комплексов:



Вопреки ожиданиям ядро атома железа в протонированном ферроцене и в ферроценилкарбениевых ионах (с. 461) сильно экранировано по сравнению с ферроценом. Это противоречит простым аргументам, которые учитывают только индуктивный эффект. Принято считать, что такое необычное экранирование обусловлено **регибридизацией** несвязывающих орбиталей Fe(3d) (Koridze, 1983).

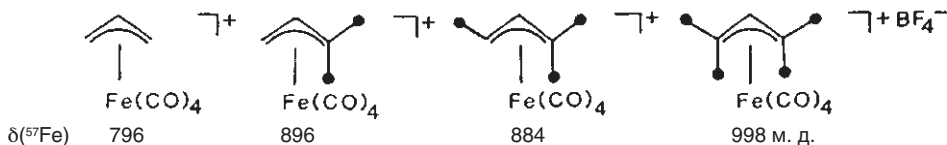
Приведенные выше примеры показывают, что для понимания химических сдвигов ядер металлов следует учитывать все вклады в парамагнитное экранирование.

Интересным **стереоэлектронным эффектом** является зависимость значений $\delta(^{57}\text{Fe})$ от геометрии и наличия алкильных заместителей в координированном диолефине (von Philipsborn, 1986):

$\delta^{57}\text{Fe}$ для комплексов (диен)Fe(CO) $_3$

Диен	$\delta^{57}\text{Fe}$	Диен	$\delta^{57}\text{Fe}$
циклобутadiен	-583	бута-1,3-диен	0
циклогекса-1,3-диен	-72	изопрен	$+54$
циклогепта-1,3-диен	$+86$	транс-пента-1,3-диен	$+31$
циклоокта-1,3-диен	$+169$	цис-пента-1,3-диен	$+119$
циклопентадиен	$+185$	2-метилпента-2,4-диен	$+179$
норборна-1,4-диен	$+382$	гекса-2,4-диеналь	$+378$
циклоокта-1,5-диен	$+380$	гекса-1,3-диен-5-он	$+335$

Для карбонильных комплексов железа с циклическими диолефинами дезэкранирование ядра ^{57}Fe возрастает с увеличением размера цикла, т.е. с возрастанием угла C—C—C в s-цис-диеновой системе. Этот эффект обычно сильнее для 1,3-диенов по сравнению с 1,4- или 1,5-диенами. Для комплекса (циклопентадиен)Fe(CO) $_3$, лиганд которого можно рассматривать одновременно как 1,3- и 1,4-диен, наблюдается промежуточное значение $\delta(^{57}\text{Fe})$. Введение метильных групп в комплекс (бутадиен)Fe(CO) $_3$ приводит к дезэкранированию сигнала ^{57}Fe , причем этот результат нельзя объяснить влиянием индуктивных эффектов. Вместо этого значения $\delta(^{57}\text{Fe})$ коррелируют с изменениями геометрии в фрагменте (диен)Fe(CO) $_3$. Так, наиболее сильное дезэкранирование ядра ^{57}Fe наблюдается для комплексов с диеновым лигандом, углеродные атомы которого имеют большую долю p-характера в их гибридных орбиталях. Сходный дезэкранирующий эффект наблюдается также для метилзамещенных комплексов [(аллил)Fe(CO) $_4$] $^+$:



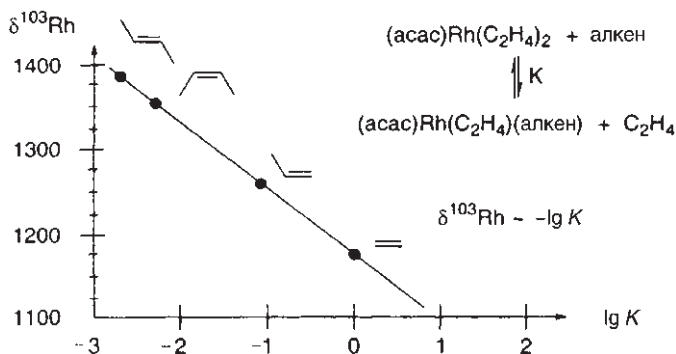
Такие дезэкранирующие стереоэлектронные эффекты, наиболее вероятно, вызваны изменением d_{π} - p_{π} -перекрывания орбиталей металла и лиганда.

Существует также корреляция другого типа: экранирование ^{57}Fe возрастает с увеличением термической стабильности комплексов (диен) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ и $[(\text{аллил})\text{Fe}(\text{CO})_4]^+$. По-видимому, рост термической стабильности соответствует увеличению разности ΔE между ВЗМО и НСМО. Таким образом, наблюдаемая корреляция отражает пропорциональность $\delta_i \sim \Delta E^{-1}$ в формуле Рэмзи (с. 416).

Спектроскопия ЯМР ^{103}Rh

Соотношение $\delta \sim \Delta E^{-1}$ играет важную роль при использовании метода ЯМР в гомогенном металлоорганическом катализе, так как оно позволяет осуществлять направленный поиск комплексов-прекатализаторов с достаточной лабильностью. Широкое использование органических соединений родия в катализе явилось движущей силой развития спектроскопии ЯМР ^{103}Rh . Другой важный для катализа металл ^{109}Pd , к сожалению, имеет очень неблагоприятные характеристики для изучения его методом ЯМР.

^{103}Rh является одним из немногих ядер с $I = 1/2$ и 100% природным содержанием. Это положительное свойство несколько компенсирует малый магнитный момент ядра. Тем не менее, чувствительность ^{103}Rh в 42 раза превышает чувствительность ^{57}Fe . Это дало возможность неоднократно продемонстрировать, что химический сдвиг $\delta(^{103}\text{Rh})$ коррелирует со стабильностью соответствующих соединений. Хорошим примером является замещение лигандов в комплексе (ацетилацетонато)родийбис(этилен) (Örström, 1994):



Также существует линейная корреляция между $\delta(^{103}\text{Rh})$ и длиной волны полосы поглощения с самой низкой энергией в спектре УФ-видимого диапазона (UV/VIS) для этого комплекса. Это подтверждает зависимость $\delta(^{103}\text{Rh})$ от ΔE^{-1} , которая следует из уравнения Рэмзи. Вместе с тем необходимо отметить, что такое упрощенное уравнение действует только для ограниченного класса соединений со сходным типом связи (Örström, 1996).

Использование спектроскопии ЯМР ^{103}Rh в металлоорганическом катализе можно проиллюстрировать реакцией гидрирования CO_2 до муравьиной кислоты. Этот процесс катализируется комплексом типа (гексафторацетилацетонато)родий(дифосфин) $(\text{асас}_\text{F})\text{Rh}(\text{P}-\text{P})$. Варьирование лиганда $\text{P}-\text{P}$ показывает, что комплекс с наименьшим экранированием $\delta(^{103}\text{Rh})$ (т. е. с наименьшей энергией возбуждения ΔE) обладает самой высокой каталитической активностью (Leitner, 1997).

Спектроскопия ЯМР ^{59}Co

В отличие от большинства переходных металлов ядро ^{59}Co обладает очень высокой чувствительностью, сравнимой с чувствительностью протона. ^{59}Co ($I = 7/2$) имеет относительно высокий квадрупольный момент (0,40 барн). Поэтому для кобальтоорганических соединений, имеющих низкую молекулярную симметрию и/или высокую молекулярную массу, наблюдаются очень широкие линии (5–30 КГц) из-за большого градиента поля и/или медленных скоростей переориентации. Это делает регистрацию сигналов ^{59}Co достаточно непростой задачей (ср. с. 38).

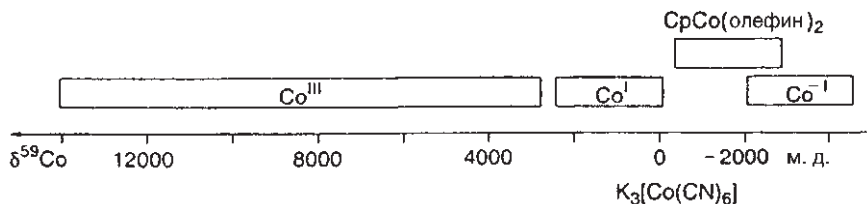
Химические сдвиги $\delta(^{59}\text{Co})$ и в особенности ширины линий $W_{1/2}$, как и в случае других переходных металлов, сильно зависят от температуры и растворителя. Поэтому интерпретация этих параметров ЯМР требует идентичных условий измерения.

Влияние симметрии молекулы на **ширину линий** $W_{1/2}$ показано на примере кобаламина (ср. с. 287 и далее) (von Philipsborn, 1986):

	Конц., М	Т, К	Раств. (рН)	$\delta^{59}\text{Co}$, м.д.	$W_{1/2}$, кГц	Симметрия
К[дицианокобаламин]	0,06	313	D ₂ O (7)	4040	14,0	аксиальная
Цианокобаламин	0,01	313	D ₂ O (7)	4670	29,5	неаксиальная

В аксиально-симметричном дицианокобаламин-анионе ядро ^{59}Co экранировано сильнее, чем в нейтральном цианокобаламине; кроме того, аксиально-симметричный анион имеет меньшую ширину линии. Таким образом, **ширину линий в спектрах ЯМР ^{59}Co** можно использовать для определения молекулярной структуры, как это было сделано, например, чтобы различить *цис/транс*-и *фац/мер*-изомеры кобальтовых комплексов (Yamazaki, 1968).

Химические сдвиги $\delta(^{59}\text{Co})$ покрывают диапазон более 18000 м.д.; в качестве внешнего стандарта обычно используется $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Общей тенденцией и в этот раз является зависимость химического сдвига от степени окисления центрального атома. Однако существует значительное перекрытие между областями химических сдвигов разных соединений; кроме того, имеется ряд исключений из общей тенденции. *Пример:* $[\text{Cr}_2\text{Co}^{\text{III}}]\text{Cl}$ имеет сигнал при $\delta(^{59}\text{Co}) = -2400$ м.д. в спектральной области, типичной для комплексов Co^{I} , а резонанс для стандарта $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ — комплекса Co^{III} — лежит при 0 м.д.



Значение фактора ΔE^{-1} для парамагнитного экранирующего вклада $\sigma_i^{\text{пара}}$ следует из сравнения величин $\delta(^{59}\text{Co})$ для соединений типа CrCoL_2 . Вопреки ожиданиям, основанным на акцепторной силе лигандов, центральный атом более экранирован в $\text{CrCo}(\text{CO})_2$, чем в $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Вероятно, доминирующим фактором в этом случае является различие в величинах средней энергии возбуждения ΔE . Это предположение подтверждается результатами расчетов расширенным методом Хьюккеля, согласно которым щель ВЗМО–НСМО в $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ на 0,3 эВ меньше, чем в $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ (Benn, 1985).

Разность между энергиями граничных орбиталей ВЗМО и НСМО имеет двойное влияние на магнитное экранирование ядра ^{59}Co : во-первых, за счет зависимости экранирования от ΔE^{-1} , а во-вторых, вследствие влияния на силу связи металл–лиганд. Поэтому кроме корреляции между данными ЯМР ^{59}Co и электронных спектров (Griffith, 1957) следует ожидать определенного соотношения между величинами $\delta(^{59}\text{Co})$ и химическим поведением. Такие параллели были действительно найдены. Их можно проиллюстрировать на примере активности кобальтоорганических соединений в гомогенно-катализируемом синтезе производных пиридина (Bönnemann, von Philipsborn, 1984).

Этот процесс в зависимости от используемого катализатора позволяет получить моно- и полизамещенные производные пиридина или бензола из алкинов и нитрилов (с. 393). Для серии комплексов-прекатализаторов $(R-Cr)CoL_2$ и $(R-инденил)CoL_2$ было показано, что каталитическая активность и селективность коррелирует с $\delta(^{59}Co)$.

Реальная каталитическая частица $\{CrCo\}$ (14 ВЭ) образуется в ходе реакции при термической диссоциации комплекса с отщеплением лигандов. Каталитические прекурсоры с высокой **активностью**, которые работают даже при низкой температуре, имеют слабо экранированные ядра ^{59}Co (например, для $CrCo(COD)$ $\delta(^{59}Co) = -1176$ м.д.; $COD = 1,5$ -циклооктадиен). В то же время комплекс $CrCo$ (циклобутадиен), в котором центральный атом сильно экранирован ($\delta(^{59}Co) = -2888$ м.д.) неэффективен в качестве катализатора. Очевидно, что циклобутадиен очень прочно связан с кобальтом (разность ΔE велика), поэтому $CrCo(C_4H_4)$ не может инициировать каталитический цикл с помощью образования координационно-ненасыщенного интермедиата $\{CrCo\}$.

Хемо- и региселективность этих каталитических циклизаций зависит от природы циклопентадиенильного лиганда, который остается связанным с атомом кобальта. Была найдена эмпирическая корреляция с данными ЯМР: соотношение 1,3,5-/1,2,5-изомеров трисалкилпиридинов в смеси продуктов увеличивается с возрастанием экранирования ядра ^{59}Co в катализаторе. Количественная интерпретация этих результатов крайне затруднена, однако приведенные выше корреляции имеют огромное практическое значение, поскольку указывают путь для систематического поиска каталитически активных соединений.

Спектроскопия ЯМР твердого тела

Даже краткое обсуждение метода ЯМР в этой книге не будет полным без упоминания о применении спектроскопии ЯМР твердого тела для исследования элементоорганических соединений. И хотя в настоящее время метод еще не стал рутинным, имеется достаточно много работ по этой тематике. Отличительной особенностью спектроскопии ЯМР твердого тела является возможность наблюдения анизотропных взаимодействий, которые усредняются в растворе вследствие быстрого молекулярного движения. Рост получаемой информации, однако, сопровождается дополнительными экспериментальными трудностями, а также сложностью анализа и интерпретации данных. Дополнительная информация, которая может быть получена при использовании ЯМР твердого тела, представляет собой данные об **анизотропии магнитного экранирования** и **диполь-дипольном взаимодействии**. Таким образом, можно развивать два различных направления исследований. В первом случае экспериментатор старается устранить «сложности» путем технических манипуляций, чтобы получить спектры твердого тела, которые в основном соответствуют полученным для растворов (спектроскопия ЯМР твердого тела высокого разрешения). Во втором случае проводят измерение магнитной анизотропии и диполь-дипольных констант для получения ценных дополнительных сведений. Оба варианта требуют использования специальных методик, поэтому мы отсылаем читателя к соответствующей литературе, содержащей детали экспериментов (*Duer*, 1999). Следующий раздел описывает только простейшие принципы и некоторые примеры, касающиеся применения метода в элементоорганической химии.

Анизотропия химического сдвига (АХС) проявляется вследствие низкой симметрии распределения электронной плотности вокруг наблюдаемого магнитного ядра. Наложение внешнего постоянного магнитного поля B_0 приводит к возникновению вторичного экранирующего магнитного поля, направление которого не обязательно совпадает с внешним полем. Таким образом, экранирование является тензором, девять компонент которого можно свести к трем главным значениям σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} в подходящей внутримолекулярной координатной системе. В зависимости от локальной симметрии распределения электронов вокруг наблюдаемого ядра можно выделить несколько случаев:

полностью симметричное (кубическое) распределение $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$

аксиально симметричное (тетрагональное) распределение $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$

асимметричное (орторомбическое) распределение $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$

Обозначение в скобках в общем случае относится к g-тензору в ЭПР-спектроскопии, который связан с σ -тензором в ЯМР, как с формальной, так и с содержательной точек зрения.

Таким образом, частота резонанса $\Delta\nu$ ядра зависит от направления поля согласно уравнению

$$\Delta\nu = \nu_0 + (1/3)\Delta_{xc}(3\cos^2\Theta_{xc} - 1) \quad (\text{аксиальная симметрия})$$

$$\Delta\nu = \nu_0 + (1/3)\Delta_{xc}(3\cos^2\Theta_{xc} - 1 - \eta\sin^2\Theta_{xc}\cos^2\Phi_{xc}) \quad (\text{неаксиальная симметрия})$$

где ν_0 – изотропный химический сдвиг,
 Δ_{xc} – анизотропия химического сдвига,
 η – параметр асимметрии.

Углы Θ_{xc} и Φ_{xc} определяют ориентацию электронной плотности по отношению к приложенному магнитному полю.

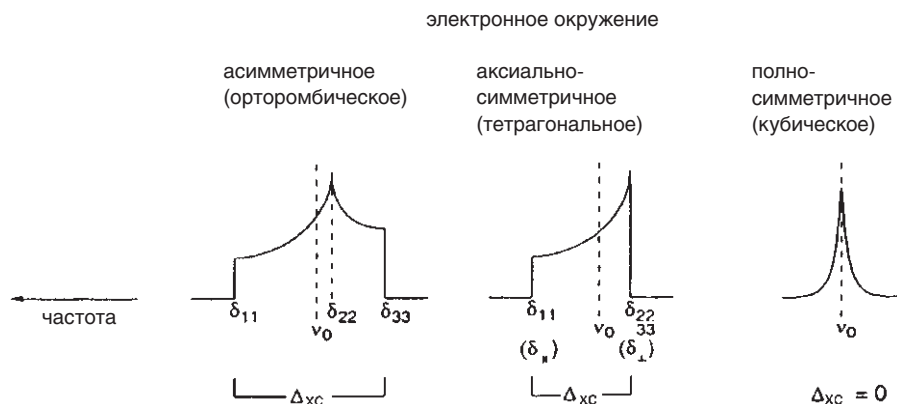
Соотношения между экспериментальными параметрами Δ_{xc} , η и главными значениями тензора экранирования σ_{xx} , σ_{yy} , и σ_{zz} следующие:

$$\Delta_{xc} = [\sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})]\nu_0$$

$$\eta = 3(\sigma_{yy} - \sigma_{xx})\nu_0/2\Delta_{xc}$$

Главные значения σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} отражают способность приложенного поля наводить вторичные экранирующие поля в молекуле. Поскольку этот процесс можно описать как индуцированное полем смешивание основного и возбужденных состояний (ср. с. 416), то шкала значений σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} содержит информацию об энергетической доступности (разности в энергии ΔE) специфических возбужденных состояний по трем направлениям в пространстве. Вместе с правилами отбора, контролирующими симметрию смешивания орбиталей, это дает информацию о виде и энергии электронных уровней в исследуемой молекуле.

Спектры ЯМР твердого тела обычно измеряются для поликристаллических материалов. Получившиеся диаграммы порошка отражают тот факт, что ориентации статистически распределенных молекул равновероятны, но не равным образом реализуемы. Главное значение тензора химических сдвигов может быть получено из огибающей кривой сигнала неподвижного образца следующим образом (в идеальном случае ширина линий для сигналов от индивидуальных ориентаций не рассматривается):



На практике экспериментально полученная форма линии может быть подобрана с помощью компьютерного расчета, что позволяет получать желаемые величины δ_{ii} . В качестве примера можно указать работу по изучению анизотропии химических сдвигов ЯМР ^{119}Sn для замещенных станиленов (Power, 2000).

Наиболее важным методом в спектроскопии ЯМР твердого тела является метод **КП ВМУ** (кросс-поляризация/вращение под магическим углом). Кросс-поляризация состоит в переносе

воздействия магнитного поля от распространенного ядра (например, ^1H) к ядру с низким природным содержанием (например, ^{13}C) и служит для увеличения чувствительности. Вращение образца вокруг оси, расположенной под магическим углом $54^\circ 44'$ к направлению внешнего магнитного поля, приводит к соотношению $3\cos^2\Theta - 1 = 0$. Таким образом, дипольные компоненты спин-спинового взаимодействия усредняются до нуля и исчезает уширение линий за счет угловой зависимости $\Delta\nu$. Для проведения этого эксперимента требуются относительно большие частоты вращения (≥ 40 кГц). Если выбранная частота вращения меньше, чем ширина линии, обусловленная анизотропией химического сдвига и/или дипольных взаимодействий, то наблюдаются боковые отбражения. Параметры $\Delta_{\text{св}}$ и η , которые характеризуют анизотропию химического сдвига, можно получить из относительной интенсивности этих боковых отбражений (Wagha, 1979).

В качестве примера рассмотрим исследование с помощью спектроскопии ЯМР твердого тела классического металлоорганического соединения — соли Цейзе $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$. Метод КП ВМУ ЯМР ^{13}C позволяет определить тензоры анизотропии химического сдвига. Анализ спектров показывает, что анизотропия химического сдвига $\delta(^{13}\text{C})$ уменьшается при переходе от свободного этилена к координированному. Это согласуется с увеличением (за счет координации) разности энергий соответствующих орбиталей этилена, смешивание которых разрешено по симметрии (Butler, 1992). Подобные измерения позволяют экспериментально подтвердить адекватность квантовохимических расчетов электронной структуры элементоорганических соединений.

Другим привлекательным применением метода КП ВМУ ЯМР-спектроскопии является определение анизотропии химического сдвига элементов главных групп (^{13}C , ^{31}P , ^{14}N), расположенных внутри кластерных ионов переходных металлов (с. 558). Таким способом можно исследовать симметрию и форму полости, занятой соответствующим атомом. Симметрия полости определяет гибридизацию орбиталей внутреннего (интерстициального) атома: октаэдрические кластеры способствуют sp -гибридизации атома-гостя, тригональные призматические — sp^2 -гибридизации, а квадратные антипризматические кластеры — sp^3 -гибридизации (Heaton, 1995). Также на основании измерений анизотропии химического сдвига (АХС) для ^{13}C можно сделать вывод о наличии метиленового мостика $\eta\text{-CH}_2$ и полумостикового $\mu\text{-CO}$ (Hawkes, 1991). Эти результаты можно получить и с помощью рентгеноструктурного анализа, но для этого необходим подходящий монокристалл, тогда как спектроскопию ЯМР твердого тела можно применить и для аморфного материала.

Сравнение между спектрами ЯМР в растворе и твердом теле дает информацию о межмолекулярном взаимодействии в твердом теле. Так, определение тензоров химических сдвигов позволяет оценить координационное число исследуемого ядра и геометрию некоторых соединений в конденсированной фазе. Например, было показано, что спектроскопия КП ВМУ ЯМР ^{119}Sn особенно полезна для определения степени ассоциации оловоорганических оксидов, гидроксидов и галогенидов (Harris, 1988). Эти результаты были подтверждены данными мессбауэровской спектроскопии (с. 171 и далее).

Из величин **диполь-дипольных взаимодействий** можно получить и структурную информацию, так как они зависят от ориентации и расстояния. Эти методы интенсивно применяют для определения строения белков, но редко используют в элементоорганической химии. В отличие от спектроскопии ЯМР высокого разрешения определение гомоядерных констант спин-спинового взаимодействия типа ^1H , ^1H играет весьма ограниченную роль в спектроскопии КП ВМУ ЯМР из-за значительной сложности спектров. Гетероядерные дипольные константы определяют значительно чаще. Это можно сделать в условиях ВМУ путем анализа распределения интенсивностей боковых отбражений. Частоту вращения следует выбирать так, чтобы анизотропия химического сдвига усреднялась, а константы диполь-дипольного взаимодействия нет.

Резонансные частоты наблюдаемого ядра В ($I = 1/2$), которое связано диполь-дипольным взаимодействием с магнитным ядром С ($I = 1/2$), подчиняется уравнению

$$\Delta\nu_{\text{В}} = \nu_{\text{В}}^0 \pm \frac{1}{2} D(3\cos^2\Theta_{\text{dd}} - 1)$$

где $\nu_{\text{В}}^0$ — резонансная частота В в отсутствие дипольного взаимодействия,

Θ_{dd} — угол между межъядерным вектором и прилагаемым магнитным полем.

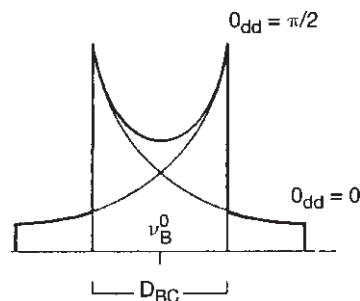
Константа диполь-дипольного взаимодействия D вычисляется по уравнению

$$D = (h/4\pi^2)(\mu_0/4\pi)(1/r_{BC}^3)\gamma_B\gamma_C$$

где μ_0 — магнитная восприимчивость вакуума,
 γ — гиромагнитное отношение.

Соответственно сигнал ЯМР имеет форму, аналогичную линии спектров ЭПР для порошков или застеклованных растворов. Дипольную константу можно определить из спектра ЯМР твердого тела таким же образом, как параметр D при нулевом поле из спектра ЭПР триплетного ди-радикала.

Форма линии в спектре ЯМР твердого тела поликристаллического образца, в котором детектируемое ядро В имеет диполь-дипольное взаимодействие с ядром С. Оба наблюдаемых перехода соответствуют двум различным спиновым состояниям m , ядра С ($I = 1/2$). Профиль интенсивностей отражает распределение частот вследствие ориентации межъядерного вектора относительно приложенного магнитного поля.



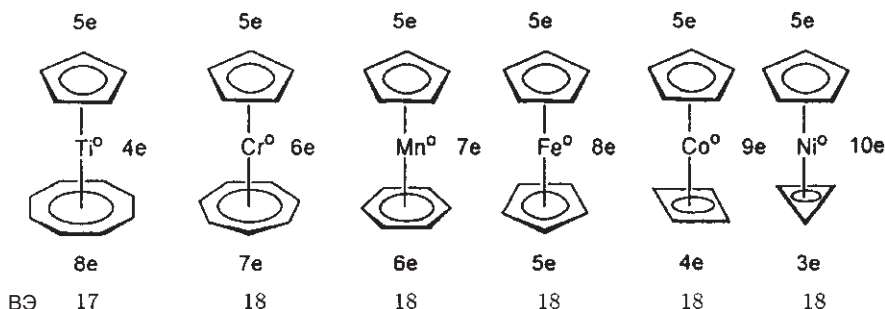
Величина D_{BC} позволяет получить соответствующую структуре информацию о межъядерных расстояниях. Это особенно важно для связей $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, так как иногда атом Н трудно локализовать в рентгеноструктурном анализе. В качестве примера приведем работу по определению длин связей и углов в мостиковой метиленовой группе в *цис*-($\mu\text{-CH}_2$)($\mu\text{-CO}$)[FeCr(CO) $_2$] $_2$ (Butler, 1991).

Спектроскопия ЯМР твердого тела является перспективным методом определения структуры органических соединений, связанных с поверхностью металла. Следует также отметить важность наблюдения динамических процессов в твердом теле, например вращения координированных с металлом ненасыщенных циклических сопряженных лигандов. Этот класс соединений мы рассмотрим в следующей главе.

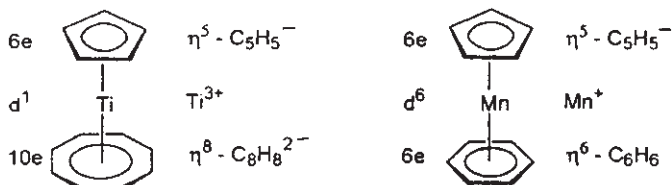
15.4. Комплексы циклических π -лигандов

Циклические сопряженные π -системы $\text{C}_n\text{H}_n^{+,0,-}$ выступают в роли лигандов в пяти различных классах соединений:

I. Сэндвичевые комплексы



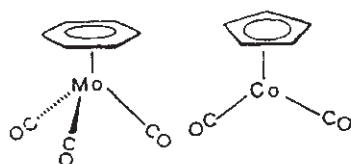
Если центральному атому металла приписать степень окисления M^0 , то циклы C_nH_n в этой серии соединений выступают в роли лигандов, донирующих от 3 до 8 электронов. Существует и альтернативное описание структуры комплекса, когда координированному лиганду приписывается тот же заряд, что и его наиболее стабильной плоской некоординированной форме ($C_3H_3^+$, C_4H_4 , $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$, $C_8H_8^{2-}$). Формальная степень окисления центрального атома определяется приведением к нулю общего заряда комплекса.



Оба подхода описывают внутримолекулярное распределение заряда не совсем точно, однако второй подход дает более реалистичную картину магнитных свойств.

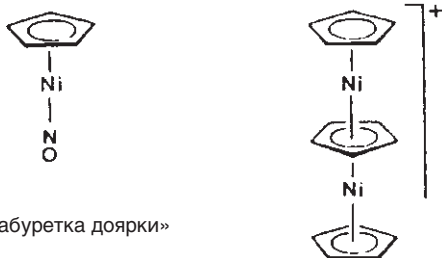
II. Полусэндвичевые комплексы

III. Многопалубные сэндвичевые комплексы

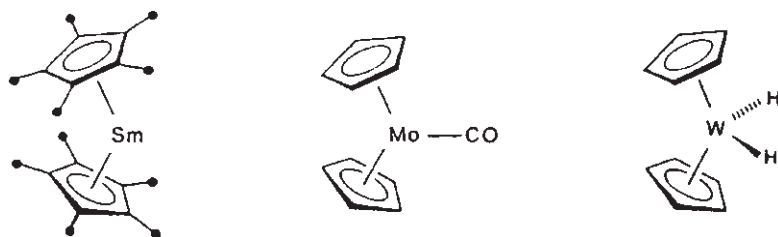


Стул для пианино

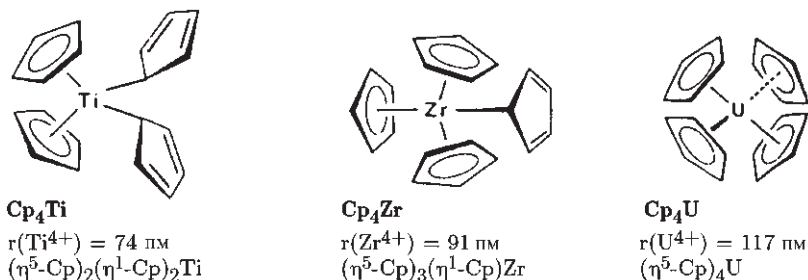
«табуретка джорки»



IV. Скошенные сэндвичевые комплексы

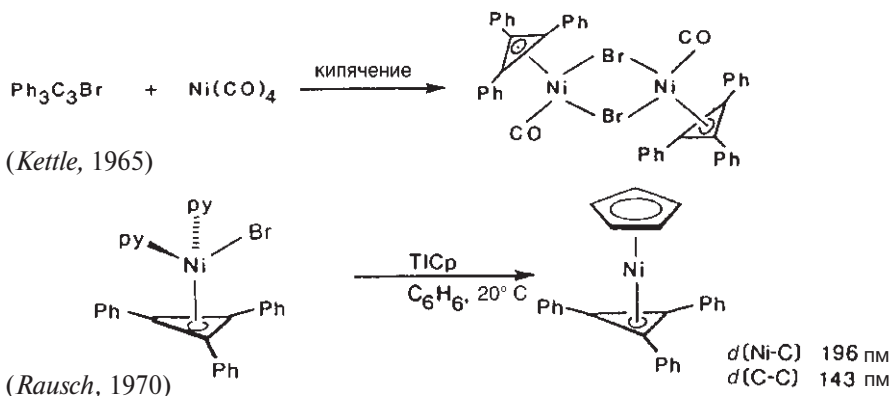


V. Комплексы более чем с двумя C_nH_n -лигандами на одном атоме металла

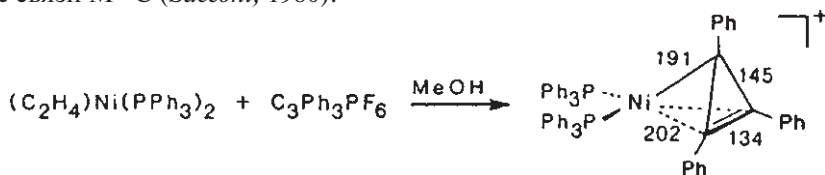


15.4.1. Лиганд $C_3R_3^+$

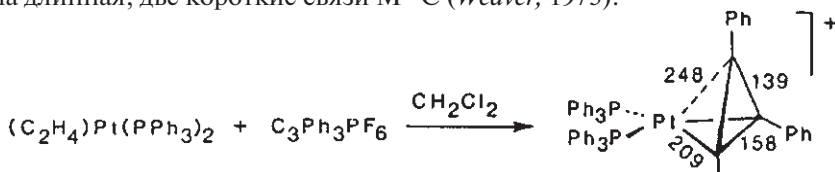
Циклопропенильный катион $Ph_3C_3^+$, который является простейшей ароматической системой, подчиняющейся правилу Хюккеля ($4n+2$ π -электронов, $n = 0$), был впервые синтезирован Бреслоу (*Breslow*) еще в 1957 г.; родоначальное соединение ряда — $C_3H_3^+$ получено в 1967 г. Несмотря на это, число известных к настоящему времени η^3 -циклопропенильных комплексов сравнительно невелико.



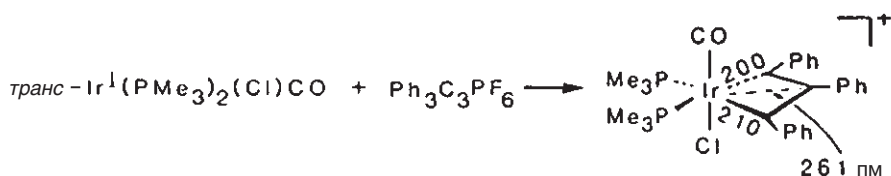
Интересной особенностью циклопропенильных комплексов переходных металлов является большое разнообразие типов координации C_3 -фрагмента. Помимо аксиальной симметрии, как в комплексе $Ni(C_3Ph_3)$, встречаются также и несимметричные способы связывания. Например, одна короткая и две длинные связи $M-C$ (*Sacconi*, 1980):



одна длинная, две короткие связи $M-C$ (*Weaver*, 1973):



Характер связи в $(Ph_3C_3)Ir(PMe_3)_2(Cl)CO$ можно рассматривать как продолжение тенденции, наблюдаемой для упомянутого выше комплекса Pt:



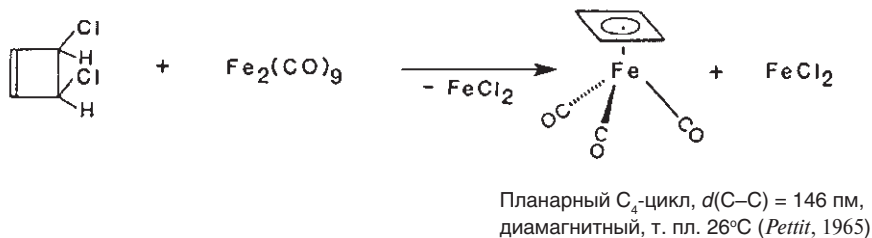
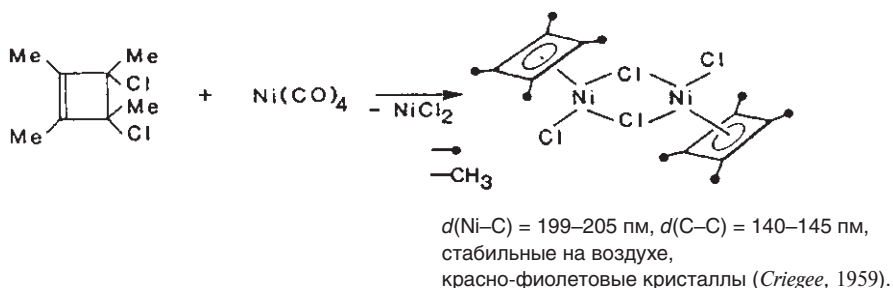
Этот структурный переход от (η^3 -циклопропенил)Ni до иридациклобутана очень интересен, поскольку он может моделировать различные **стадии раскрытия напряженных трехчленных циклов** (разд. 17.2).

15.4.2. Лиганд C_4H_4

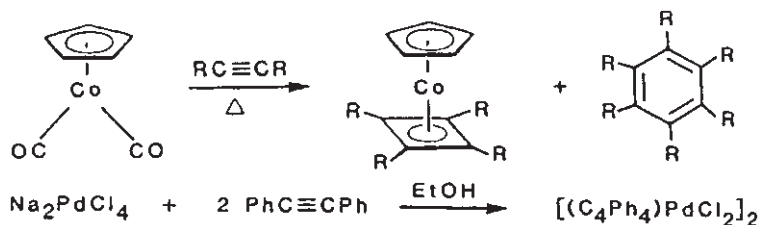
Синтез свободного цикlobутадиена фотохимическим методом в низкотемпературной матрице (8–20 К) является сравнительно недавним достижением. Однако стабилизация C_4H_4 при координации с переходным металлом была предсказана Лонге-Хиггинсом и Оргелом (*Longuet-Higgins, Orgel*) в 1956 г. Первый синтез цикlobутадиенового комплекса переходного металла был осуществлен Криги (*Criegee*) в 1959 г.

Синтез

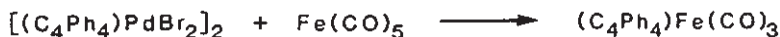
1. Дегалогенирование дигалогенциклобутена



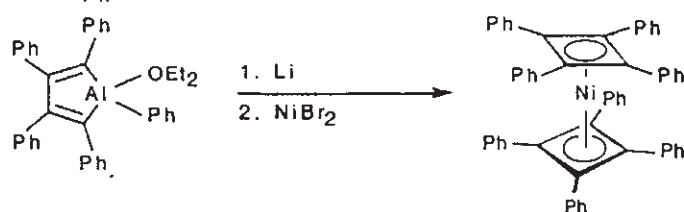
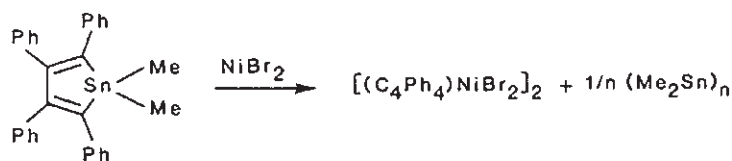
2. Димеризация алкинов (с. 392)



3. Перенос лиганда

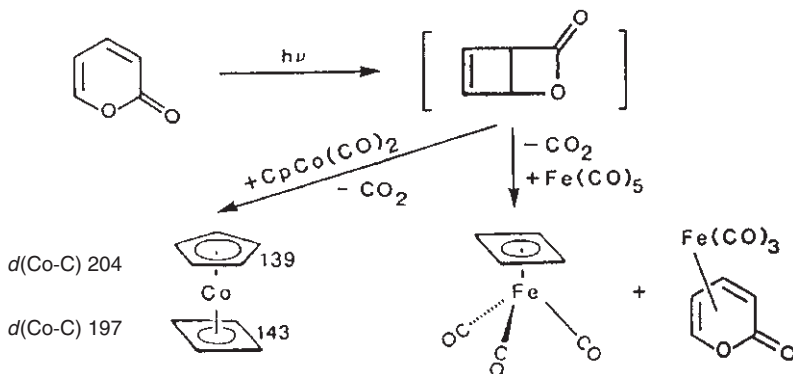


4. Сужение цикла в металациклопентадиенах



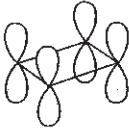
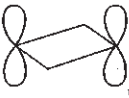
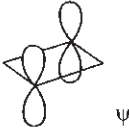
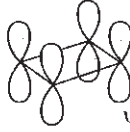




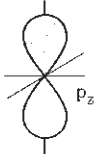
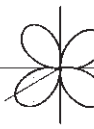

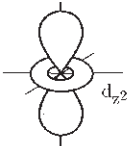
первый бинарный циклобутатидиновый комплекс (Hoberg, 1978)

5. Декарбоксилирование фото- α -пирона



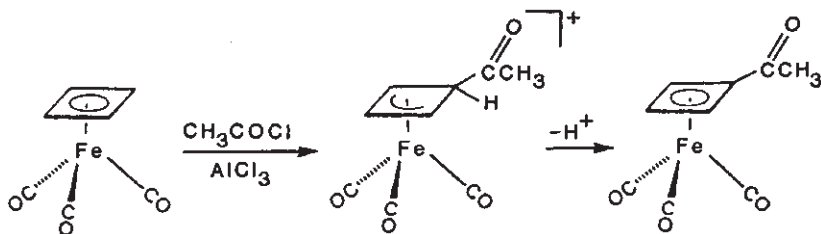
Строение и характер связи

Тогда как свободный циклобутатидиен, согласно спектральным данным, имеет прямоугольную форму (т. е. неравноценные длины $C-C$ -связей) (Schweig, 1986), η^4 -циклобутатидиен в комплексах переходных металлов принимает симметричную квадратную структуру. При такой геометрии циклобутатидиен должен иметь два неспаренных электрона (две вырожденные МО ψ_2 и ψ_3 , при этом каждая занята одним электроном). Диамагнетизм комплексов $\eta^4-C_4H_4$ объясняется взаимодействием этих одноэлектронных π -орбиталей с одноэлектронными орбиталями металла подходящей симметрии.

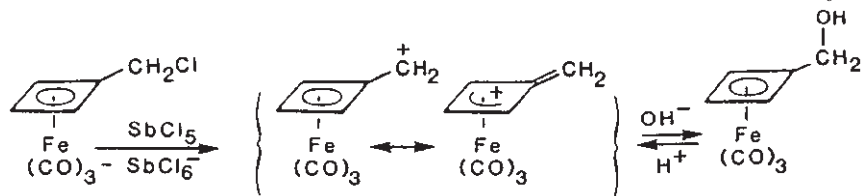
	σ	π	π	δ
Лиганд	 ψ_1	 ψ_2	 ψ_3	 ψ_4
Металл	 s	 p_y	 p_x	 $d_{x^2-y^2}$
	 p_z	 d_{yz}	 d_{xz}	
	 d_{z^2}			

Реакционная способность циклобутадиеновых комплексов

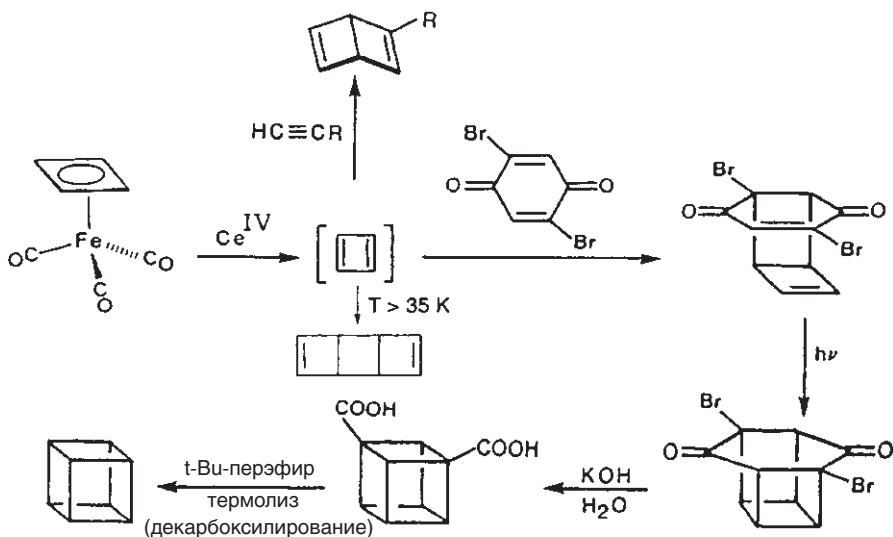
Наиболее важной особенностью $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ является его сходство с ароматическими соединениями, которое, в частности, проявляется в легком электрофильном замещении в кольце с образованием $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_3\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{COMe}$, COPh , CHO , CH_2Cl и т. д.). Был предложен следующий механизм этой реакции:



Группы $\alpha\text{-CH}_2\text{X}$ в $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_3\text{-CH}_2\text{X})\text{Fe}(\text{CO})_3$ легко подвергаются сольволизу. Очевидно, что координация с железом приводит к **стабилизации α -карбениевого иона**; аналогичный эффект наблюдается для ферроценильной группы (Watts, 1979). Промежуточный катион можно выделить в виде соли с анионом PF_6^- :

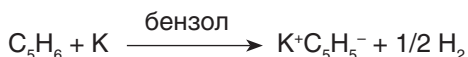


$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ служит источником циклобутadiена в органическом синтезе. Низкотемпературное окисление высвобождает C_4H_4 , который далее реагирует с алкинами с образованием производных бензола Дьюара. Реакция C_4H_4 с *para*-хиноном открывает элегантный путь к синтезу кубана (Pettit, 1966):



15.4.3. Лиганд C_5H_5^-

Первое соединение цикlopentadiенила с металлом было получено Тиле (Thiele) еще в 1901 г. по реакции



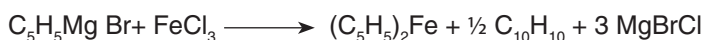
и лишь полстолетия спустя лиганд C_5H_5^- стал предметом интенсивных исследований благодаря двум независимым сообщениям о случайно обнаруженном новом типе органических соединений железа:

- **Миллер, Теббот, Тремэйн** (Miller, Tebboth, Tremaine, 1952; послано в печать 11 июля 1951 г.)

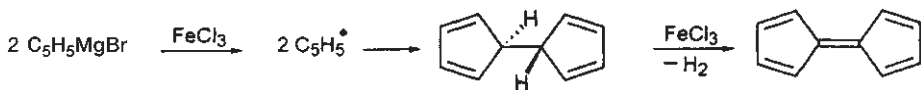


Исходной целью было получение органических аминов из молекулярного азота и цикlopentadiена в присутствии порошка железа.

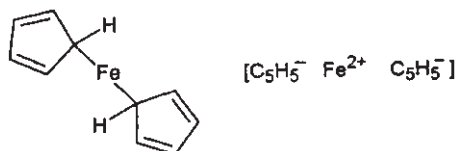
- **Кили, Посон** (Kealy, Pauson, 1951; послано в печать 7 августа 1951 г.):



Исходной целью был синтез фульвалена $C_{10}H_8$:



Изначально предложенные структуры были основаны на ковалентных двух-центровых или ионных связях:



Однако эти предположения не согласовывались со свойствами нового соединения. В течение нескольких недель после публикации этих двух работ настоящая структура $Fe(C_5H_5)_2$ была установлена на основе экспериментальных данных группами исследователей в Кембридже (США) и Мюнхене (Германия).

1952 г. Фишер (*E. O. Fischer*): **двухконусная структура**, обоснована данными:

- рентгеноструктурного анализа (сравнение контурных линий электронной плотности)
- диамагнетизма
- химического поведения



1952 г. Уилкинсон, Вудворд (*Wilkinson, Woodward*): **сэндвичевая структура**, обоснована данными:

- ИК-спектроскопии
- диамагнетизма
- дипольного момента (0 Д)



В 1952 г. Вудворд предсказал ароматичность $Fe(C_5H_5)_2$ и в качестве доказательства осуществил электрофильное замещение в кольцо — реакцию, которая в дальнейшем имела огромное значение. Такое сходство с бензолом привело к тому, что соединение $Fe(C_5H_5)_2$ назвали ферроцен по аналогии с английским названием бензола — *benzene*. История этих открытий начала 1952 г. была описана Зидовски (*Zydowsky, 2000*). Вудворд затем вернулся к первоначальной области своих интересов — органическому синтезу, а работа исследовательских групп Фишера (*Fischer, Мюнхен*) и Уилкинсона (*Wilkinson, Лондон*) завершилась присуждением обоим соперникам в 1973 г. Нобелевской премии по химии металлоценов. С того времени ферроцен стал «иконкой» металлоорганической химии.

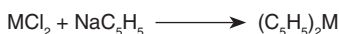
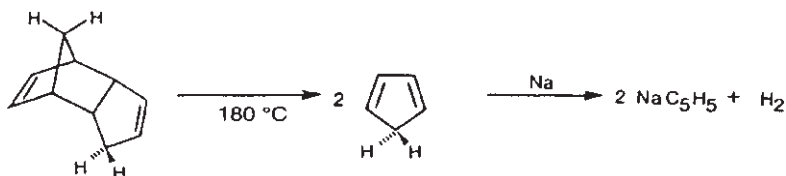
15.4.3.1. Бинарные циклопентадиенильные комплексы металлов

Синтез

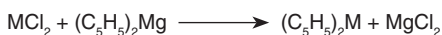
1. Соль металла + источник циклопентадиенила

Дициклопентадиен необходимо предварительно «расщепить» по ретрореакции Дильса–Альдера с образованием мономерного C_5H_6 . Циклопентадиен является слабой кислотой ($pK_a \approx 15$) и может

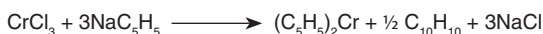
быть депротонирован сильными основаниями или щелочными металлами. Циклопентадиенид натрия CpNa — наиболее используемый реагент для введения циклопентадиенильных лигандов*.



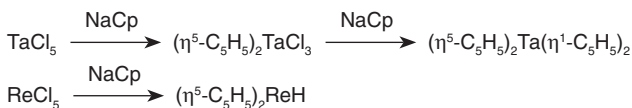
$\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$
растворитель — THF, ДМЭ, NH_3 (ж)



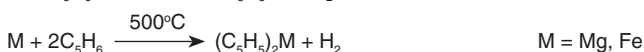
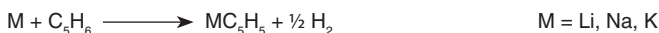
CpNa может служить не только в качестве источника лиганда, но и как восстановительный агент:



Во многих случаях реакция солей металлов (4d, 5d) с CpNa приводит к образованию не сэндвичевых комплексов Cp_2M , а циклопентадиенил-гидридных комплексов или соединений с σ -связанным Cp -кольцом:



2. Металл + циклопентадиен

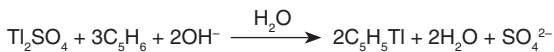


Менее электроположительные металлы реагируют только при повышенных температурах или в атомарной форме при соконденсации (с. 364).

3. Соль металла + циклопентадиен



Если основность аниона недостаточна для депротонирования циклопентадиена, для реализации этого процесса используют вспомогательное основание:



В других случаях можно использовать восстановитель:



* Недавно был опубликован метод получения CpNa напрямую из дициклопентадиена (P. W. Roesky et al. *Organometallics* **2003**, 22, 877). — Прим. перев.

Электронное строение и химическая связь в комплексах $(C_5H_5)_nM$

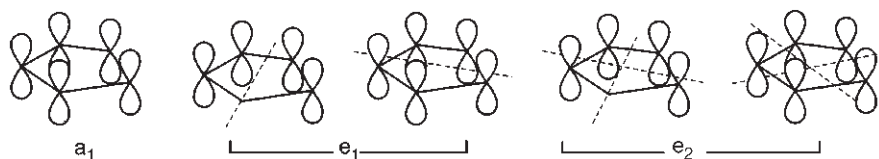
Тип химической связи в циклопентадиенильных производных металлов может изменяться в широких пределах. В следующей таблице приведены соединения элементов различных групп.

Характер связи	Тип решетки	Свойства	Примеры
ионный	ионная решетка $Mn^{n+}[C_5H_5^-]_n$ сходна с решеткой галогенидов MX_n	очень реакционно-способны по отношению к воздуху, воде и другим соединениям с активным водородом, не возгораются	$n = 1$: щелочные металлы $n = 2$: тяжелые щелочноземельные металлы $n = 3$: лантаноиды
промежуточный		относительно чувствительны к гидролизу (исключение — $TiCp$), возгораются	$n = 1$: In, Tl $n = 2$: Be, Mg, Sn, Pb, Mn, Zn, Cd, Hg
ковалентный	молекулярная решетка $\pi-MO(C_5H_5)$ ↓ $M(s, p, d)$ и $\pi^*-MO(C_5H_5)$ ↑ $M(d)$	относительно чувствительны к воздуху, стабильны в условиях гидролиза, возгораются	$n = 2$: (Ti), V, Cr, (Re), Fe, Co, Ni, Ru, Os, (Rh), (Ir) $n = 3$: Ti $n = 4$: (Ti), Zr, Nb, Ta, Mo, U, Th

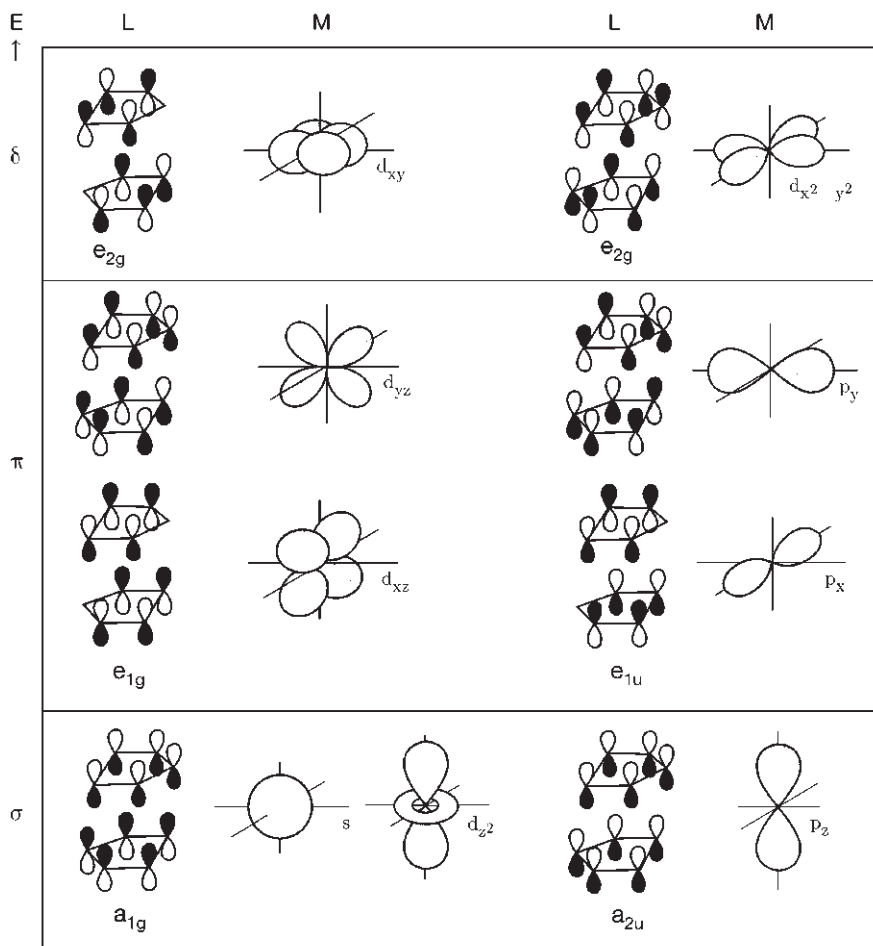
Некоторые свойства металлоценов

Комплекс	Цвет	Т. пл., °C	Примечания
$\langle(C_5H_5)_2Ti\rangle$	зеленый	200 (разл.)	димерный, с двумя μ -H-мостиками и фульвалендиоловым мостиковым лигандом
$(C_5H_5)_2V$	фиолетовый	167	очень чувствителен к воздуху
$\langle(C_5H_5)_2Nb\rangle$	желтый		димерный, с $\eta^1:\eta^5-C_5H_4$ -мостиками и терминальными гидридными лигандами
$(C_5H_5)_2Cr$	алый	173	очень чувствителен к воздуху
$\langle(C_5H_5)_2Mo\rangle$ $\langle(C_5H_5)_2W\rangle$	черный желто-зеленый		несколько биядерных изомеров с фульвалендиольным лигандом или с $\eta^1:\eta^5-C_5H_4$ -мостиками и терминальными гидридными лигандами, диамагнитен
$(C_5H_5)_2Mn$	коричневый	173	чувствителен к воздуху и легко гидролизуется, при 158° C переходит в розовую форму
$(C_5H_5)_2Fe$	оранжевый	173	устойчив на воздухе, может быть окислен в зелено-голубой $(C_5H_5)_2Fe^+$
$(C_5H_5)_2Co$	фиолетово-черный	174	чувствителен к воздуху, при окислении дает стабильный, желтый катион $(C_5H_5)_2Co^+$
$(C_5H_5)_2Ni$	зеленый	173	медленно окисляется на воздухе в лабильный оранжевый катион $(C_5H_5)_2Ni^+$

Описание связи **циклопентадиенил—переходный металл с использованием молекулярных орбиталей** следует тому же принципу, который уже был упомянут для олефиновых комплексов, и основано на симметрии π -орбиталей C_5H_5 :



Эти орбитали объединяются попарно с образованием приведенных по симметрии линейных комбинаций ПСЛК (SALC), которые затем взаимодействуют с орбиталями металлов подходящей симметрии. Для металлоцена в заторможенной конформации (D_{5d}) реализуются следующие взаимодействия:

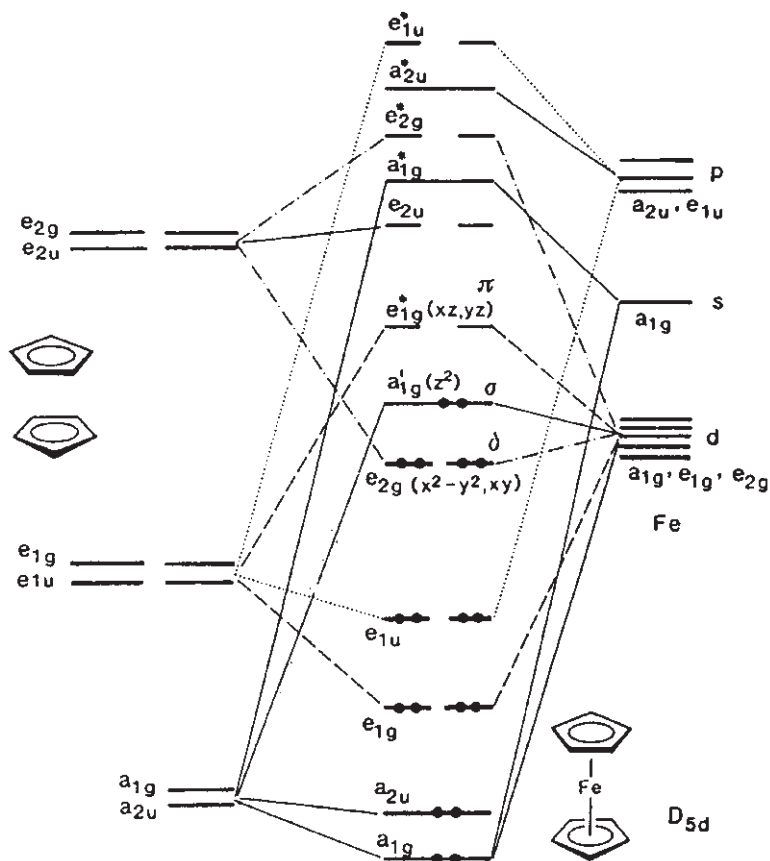


Как видно из приведенной диаграммы, перекрывание оптимально для π -взаимодействия (дативная связь $\text{Cr}(e_1) \rightarrow \text{Fe}(d_{xz, yz})$) и менее предпочтительно для δ -взаимодействия (обратное донирование $\text{Cr}(e_2) \leftarrow \text{Fe}(d_{x^2-y^2})$); σ -перекрывание ($\text{Cr}(a_{1g}) \rightarrow \text{Fe}(d_{z^2})$) практически равно нулю, так как орбитали лиганда лежат в имеющей форму конуса узловой поверхности орбиталей $\text{Fe}(d_{z^2})$. Такая градация орбиталей по силе связывания также обнаруживается

в диаграмме МО ферроцена, в которой молекулярные орбитали e_1 обеспечивают самый сильный вклад в связывание (65% по данным квантовохимических расчетов, *G. Frenking et al., Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4155), молекулярные орбитали e_2 участвуют лишь слабо (<10%), а МО a_1 является практически несвязывающей. Аналогичные взаимодействия металл–лиганд, несмотря на различные обозначения с позиции теории групп, существуют для ферроцена в заслоненной конформации (D_{5h}), а также для всех ротамерных форм (D_5), при этом энергия связи практически не меняется при вращении лигандов. Предпочтение той или иной конформации определяется силами, возникающими в кристаллической упаковке, или эффектами отталкивания заместителей на периферии. Теоретические аргументы в пользу предпочтительности заслоненной конформации перед заторможенной были даны Муррелом (*Murrell*, 1980).

Слабосвязывающий характер молекулярных орбиталей e_2 и a_1 объясняет, почему кроме ферроцена, имеющего 18 ВЭ, существуют также достаточно устойчивые металлоцены с меньшим числом валентных электронов (Cp_2Mn , 17 ВЭ; Cp_2Cr , 16 ВЭ; Cp_2V , 16 ВЭ).

Общепринятая качественная диаграмма МО для ферроцена в заторможенной конформации (D_{5d}) имеет следующий вид (внутрилигандные σ -орбитали не включены):



В таких деталях, как разница в энергии или даже последовательность орбиталей, диаграммы могут различаться в зависимости от конкретного металла и используемого метода квантовой химии. Таким образом, эвристическая ценность диаграммы ограничена малой разностью между энергиями e_{2g} и a_{1g} МО. Это может быть проиллюстрировано при рассмотрении магнитных свойств металлоценов.

Электронная конфигурация и магнетизм металлоценов

	Электронная конфигурация $\left\{ (a_{1g})^2(a_{2u})^2 \right\} (e_{1g})^4(e_{1u})^4 \}^+$	Число неспаренных электронов n	Значение $\sqrt{n(n-2)}$, определяемое только спином	Магнитный момент, м. Б.	
				ожидаемый	найденный
Cr_2Ti^+	$(e_{2g})^1$	1	1.73	> 1.73	2.29 ± 0.05
Cr_2V^{2+}	$(e_{2g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.90 ± 0.05
Cr_2V^+	$(e_{2g})^2$	2	2.83	2.83	2.86 ± 0.06
Cr_2V	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1$	3	3.87	3.87	3.84 ± 0.04
Cr_2Cr^+	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1$	3	3.87	3.87	3.73 ± 0.08
Cr_2Cr	$(e_{2g})^3(a'_{1g})^1$	2	2.83	> 2.83	3.20 ± 0.16
Cr_2Fe^+	$(e_{2g})^3(a'_{1g})^2$	1	1.73	> 1.73	2.34 ± 0.12
Cr_2Fe	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2$	0	0	0	0
Cr_2Mn	$(e_{2g})^2(a'_{1g})^1(e^*_{1g})^2$	5	5.92	5.92	5.81
Cr_2Co^+	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2$	0	0	0	0
Cr_2Co	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2(e^*_{1g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.76 ± 0.07
Cr_2Ni^+	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2(e^*_{1g})^1$	1	1.73	> 1.73	1.82 ± 0.09
Cr_2Ni	$(e_{2g})^4(a'_{1g})^2(e^*_{1g})^2$	2	2.83	2.83	2.86 ± 0.11

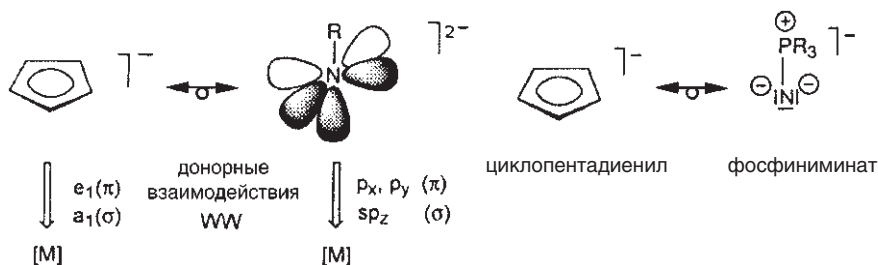
Для некоторых металлоценов электронные конфигурации могут быть выведены из общей схемы МО, которая корректно предсказывает магнитные свойства. В других случаях (например, Cr_2V) выбор между высокоспиновой и низкоспиновой формой а priori сделать невозможно. Тогда применяется усовершенствованный и более сложный подход. Наиболее заметно этот аспект проблемы проявляется в зависимости основного электронного состояния манганоцена от периферийных заместителей (см. с. 454).

Проблема граничных орбиталей ферроцена и катиона феррицина в каком-то смысле является более тонкой. Квантовохимические расчеты предполагают для нейтрального ферроцена конфигурацию граничных орбиталей $(e_{2g})^4(a_{1g})^2$, а результаты эксперимента для катиона феррицина указывают на конфигурацию $(e_{2g})^3(a_{1g})^2$. В этом случае интенсивность полос в фотоэлектронном спектре позволяет заключить, что первая ионизация осуществляется с орбитали e_2 , а вторая — с орбитали a_1 (Green, 1981). Кроме того, спектр ЭПР и магнитный момент катион-радикала CrFe^{+} указывают на орбитально-вырожденное основное состояние ${}^2E_{1g}$.

Означает ли это, что первая ионизация происходит со второй по энергии орбитали e_{2g} нейтрального ферrocена или электрон уходит с ВЗМО a_1 с последующей инверсией граничных орбиталей? Последний вариант был предложен Вейардом (Veillard, 1972). При реализации такой гипотезы теорема Купманса (Koopmans) (энергия ионизации = –энергии орбитали) оказывается неприменимой к металлоценом. Это можно объяснить следующим образом: ионизация с ВЗМО a_{1g} приводит к сжатию всех МО (за счет большего притяжения к заряженному ядру), при этом центрированная на металле орбиталь a_{1g} испытывает наибольшее воздействие по сравнению с орбиталями, которые имеют вклад как от металла, так и от лиганда. Это приводит к обращению последовательности орбиталей и, таким образом, разрешает видимое противоречие.

Эта интерпретация теоремы Купманса предполагает, что диаграмму МО не следует рассматривать как «замороженную» и не зависящую от заряда на центральном атоме металла. Это особенно важно в том случае, когда граничные орбитали очень близки по энергии, но сильно отличаются по соотношению входящих компонент — орбиталей лиганда и металла. Впрочем, в последнее время, некоторые квантовохимические расчеты (DFT), помещают e_{2g} -орбиталь нейтрального ферrocена выше a_{1g} (Saillard, 1998).

По связывающим свойствам лиганд $C_5H_5^-$ сравнивали с лигандом RN^{2-} (циклопентадиенил-имидная аналогия, Schrock, 1990). Действительно, оба аниона могут выступать в роли доноров 6 электронов с образованием одной σ - и двух π -связей с металлом [M]:

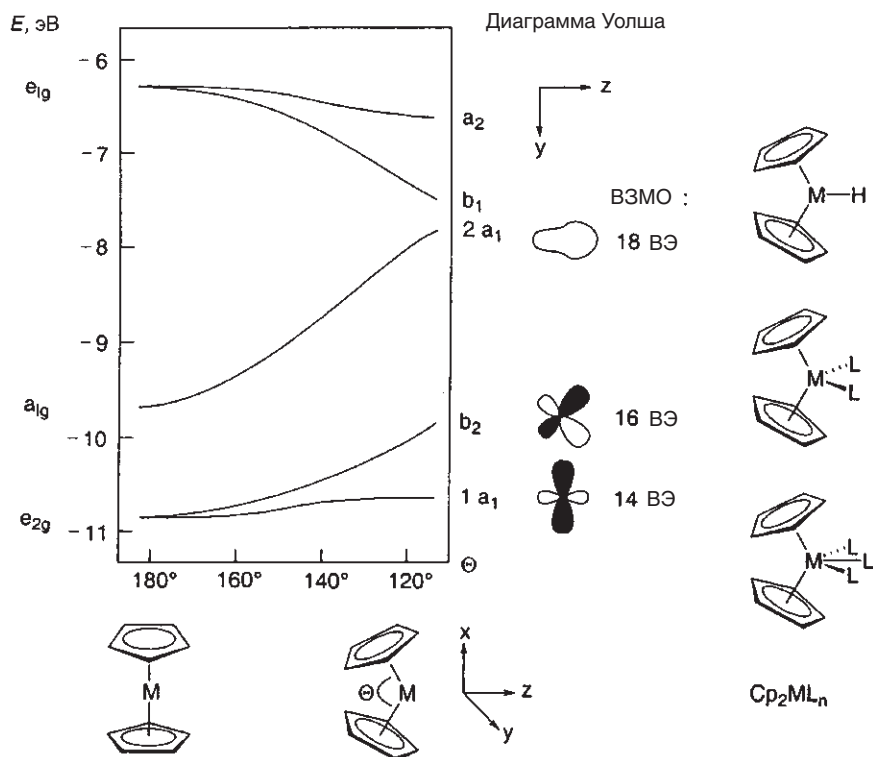


Спектральное и структурное сходство циклопентадиенильных и имидных комплексов, по-видимому, подтверждает эту аналогию (Green, 1992). Если группа R замещается на катионную группу (например, R_3P^+), то оба лиганда имеют идентичный заряд (циклопентадиенил-фосфиниминатная аналогия). Однако акцепторная способность, присущая $C_5H_5^-$ благодаря вакантным e_2 -орбиталям, отсутствует в имидо-лигандах.

Структурные особенности

Интригующей особенностью химии бинарных циклопентадиенильных производных *непереходных* элементов является часто встречающееся искажение сэндвичевых структур. Для циклопентадиенильных комплексов *переходных* металлов это не характерно; мономерные соединения типа $(C_5H_5)_2M$ практически исключительно имеют аксиально-симметричную сэндвичевую структуру с параллельными лигандами, только для изолированного в матрице $(Cr)_2Mo$, согласно данным ИК-спектроскопии, наблюдалось небольшое отклонение от аксиальной симметрии (Perutz, 1988).

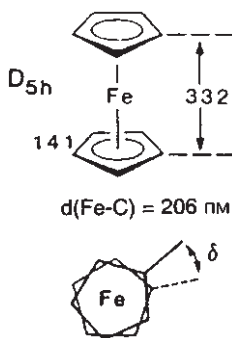
Для комплексов переходных металлов типа Cr_2ML_n ($n = 1, 2, 3$) наоборот, характерна искаженная сэндвичевая структура. Это становится понятным, если рассмотреть изменения в электронной структуре при переходе от аксиальной к искаженной геометрии (Hoffmann, 1976):



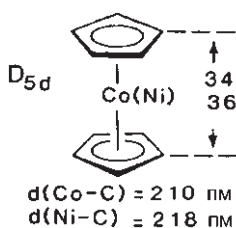
Корреляционная диаграмма на основе расчетов расширенным методом Хюккеля показывает изменения в природе и энергии граничных орбиталей аксиально-симметричного металлоцена, которые вызываются искажением. Орбитали, получающиеся из e_{2g} и a_{1g} , повышают свою энергию, тогда как энергия орбиталей, получающихся из набора e_{1g} , уменьшается. Понижение симметрии приводит к усилению тенденции к вырождению орбиталей. Поэтому искажение геометрии ($\Theta < 180^\circ$) энергетически невыгодно для бинарных металлоценов. Все новые гибридные орбитали $1a_1$, b_2 и $2a_1$ лежат в плоскости yz , проходящей через центры двух наклоненных Cr -колец и имеют идеальную пространственную ориентацию для взаимодействия с другими лигандами.

Энергия, полученная при образовании дополнительных M-L -связей, с избытком компенсирует потерю энергии за счет отклонения от аксиальной симметрии фрагмента Cr_2M , благодаря чему возможно образование структур типа Cr_2ML_n ($n = 1, 2, 3$).

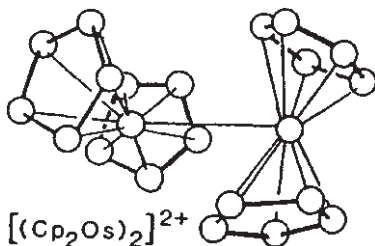
Рассмотрим некоторые структурные особенности бинарных соединений типа Cr_2M , начиная с классического ферроцена.



Ферроцен кристаллизуется при комнатной температуре в моноклинной модификации, при $T < 164 \text{ К}$ в триклинной и при $T < 110 \text{ К}$ в ромбической. В моноклинной форме вследствие разупорядоченности конформация сэндвичевых молекул выглядит заторможенной (D_{5d}). В триклинной форме молекулы отклоняются от заслоненной конформации (D_3) на 9° , а в ромбической форме кольца становятся полностью заслоненными (D_{5h}) (Dunitz, 1979). Данные нейтронографии показывают, что связи C–H в ферроцене немного отклонены по направлению к атому Fe (Koetzle, 1979). В газовой фазе ферроцен также имеет заслоненную конформацию, однако барьер вращения мал ($\approx 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, Haaland, 1966). При этом декаметилферроцен существует в заторможенной конформации (D_{5d}) как в твердом теле (Raymond, 1979), так и газовой фазе (Haaland, 1979).



Структура **кобальтоцена** и **никелоцена**: пятичленные циклы в заторможенной конформации (Weiss, 1975). Сравнение расстояний M–C в различных металлоценах указывает на четкий минимум для ферроцена в соответствии с заполнением всех связывающих орбиталей в этой молекуле. В комплексах Cr_2Co и Cr_2Ni на антисвязывающих орбиталях размещены один и еще два электрона соответственно, что сразу ослабляет связь металл–лиганд и увеличивает таким образом $d(\text{M}-\text{C})$.



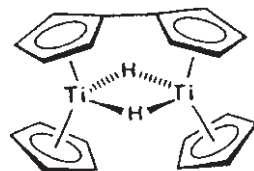
Нейтральные комплексы **рутеноцен** и **осмоцен** в кристалле имеют заслоненную конформацию (как и ромбический ферроцен) с расстоянием $d(\text{Ru}-\text{C}) = 221 \text{ пм}$, $d(\text{Os}-\text{C}) = 222 \text{ пм}$. Упорядоченность молекул в кристалле позволила изучить распределение электронной плотности в Cr_2Ru методом PCA (Лысенко, 2008)*. Осмоцениевый катион $[\text{Cr}_2\text{Os}]^+$ образует димер с длинной связью металл–металл $d(\text{Os}-\text{Os}) = 304 \text{ пм}$, чтобы дополнить оболочку металла до 18 ВЭ (Taube, 1987). Однако перметилированный катион $[\text{Cr}^+\text{Os}]^+$ остается мономерным, при этом лиганды занимают заторможенную конформацию (Miller 1988).

*[Lyssenko K. A. et al. CrystEngComm., 2008, 10, 827. — Прим. перев.]

Титаноцен — непростая молекула. Его электронодефицитность и вследствие этого высокая реакционная способность позволяет выделить только продукты превращений, структуры которых отличаются от простых сэндвичевых. Известны многочисленные аддукты $\text{Cr}^*_2\text{TiL}_n$ ($n = 1, 2$; L = алкин, CO, PF_3 и т. д.) с искаженной сэндвичевой структурой. При $T \leq -30^\circ\text{C}$ возможна координация даже с N_2 («азофильность»); аддукт $(i\text{-PrMe}_4\text{C}_5)\text{Ti}(\text{N}_2)_2$ был охарактеризован ме-

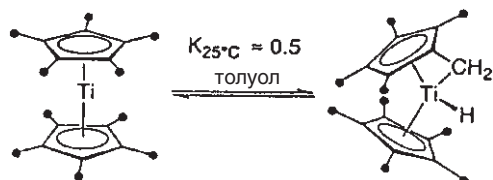
тодом рентгеноструктурного анализа (Chirik, 2004). При отсутствии дополнительных донорных лигандов, титаноцен димеризуется с образованием двух водородных мостиков:

Этот комплекс – μ -(η^5 : η^5)фульвалендиил-бис(μ -гидридо- η^5 -циклопентадиенил)титан – получают при восстановлении Cr_2TiCl_2 или по реакции TiCl_2 с NaCr . Образование двух-электронных трехцентровых ($2e3c$) связей Ti-H-Ti уменьшает дефицит электронной плотности на атоме металла. Биядерный комплекс диамагнитен при комнатной температуре – два центра Ti^{III} (d^1) дают синглетное основное состояние за счет корреляции спинов. Данные спектроскопии ЯМР ^1H при более высоких температурах предполагают рост триплетной компоненты, что свидетельствует о слабом взаимодействии $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ (ср. с. 539 и далее).



$d(\text{Ti} \cdots \text{Ti})$ 229 пм
 $\angle \text{C}_5\text{H}_4/\text{C}_5\text{H}_4$ 17,7°
 $\angle \text{C}_5\text{H}_4/\text{C}_5\text{H}_4$ 138,6°
 (Trojanov, 1992)

Аналогичное внутримолекулярное присоединение можно наблюдать для декаметилтитаноцена с использованием спектроскопии ЯМР ^1H . При этом устанавливается следующее равновесие (Bercaw, 1974):



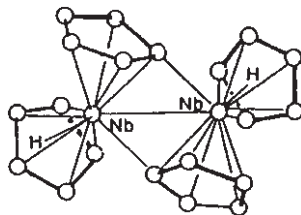
14 ВЭ желтый,
парамагнитный

16 ВЭ зеленый,
диамагнитный

В присутствии D_2 комплекс Cr^*Ti обменивает все 30 атомов водорода на дейтерий, а в атмосфере N_2 образует аддукт $\text{Cr}^*_2\text{TiN}_2\text{TiCr}^*_2$.

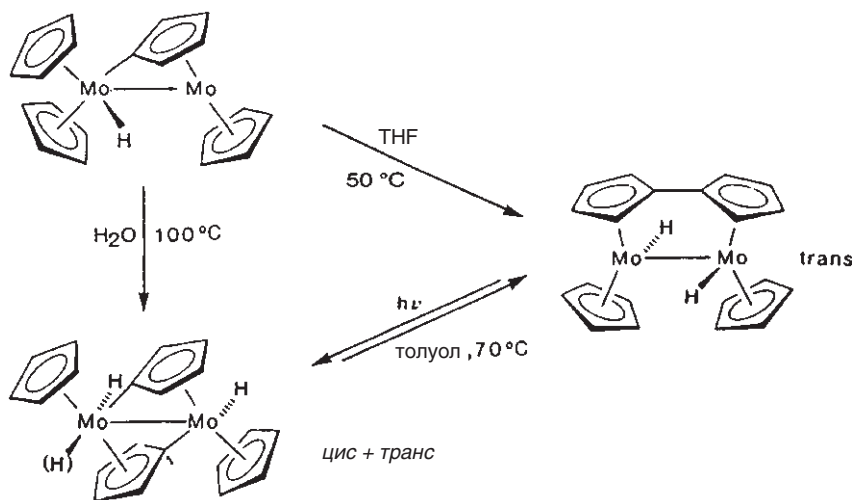
Первое «настоящее» титаноценовое производное, охарактеризованное методом РСА, имеет четыре метильные и одну $\text{Me}_2(t\text{-Bu})\text{Si}$ -группу в каждом пятичленном кольце (Lawless, 1988). Структура симметрична относительно центра; расстояние между параллельными кольцами составляет 404 пм.

Комплекс состава « $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}$ » в действительности является не простым ниобоценом, а димерным соединением $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}]_2$. Он содержит два η^1 : η^5 -циклопентадиенильных мостиковых лиганда и два терминальных гидрида. Этот комплекс в отличие от гипотетического «нибоцена» имеет 18-ВЭ оболочку (Guggenberger, 1973).



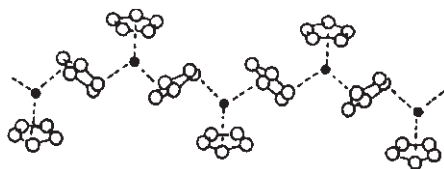
$d(\text{Nb-Nb}) = 310$ пм

Для молибдена и вольфрама мономерные металлоцены, аналогичные хромоцену, неизвестны. К настоящему времени охарактеризованы четыре изомера состава $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), некоторые из них взаимопревращаемы. Как и соответствующие димеры титана и ниобия, они содержат η^1 : η^5 -циклопентадиенильные или η^1 : η^5 -фульвалендиенильные мостиковые лиганды, а также терминальные гидриды (Green, 1982):



По стерическим причинам декафенилмолибдоцен имеет мономерную аксиально-симметричную структуру (Master, 1997).

Манганоцен Cr_2Mn в кристалле образует цепи без индивидуальных сэндвичевых молекул (Weiss, 1978):



$$d(\text{Mn}-\text{C})_{\text{терминал.}} = 242 \text{ пм}$$

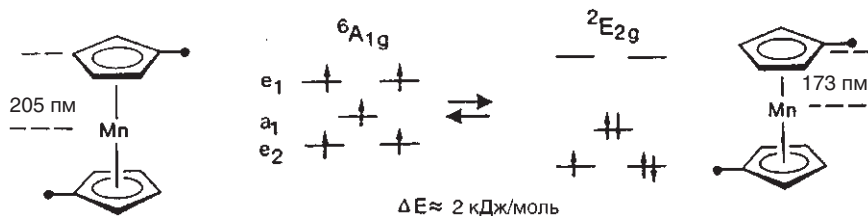
$$d(\text{Mn}-\text{C})_{\text{мостиков.}} = 240-330 \text{ пм}$$

Магнитный момент комплекса $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$ демонстрирует необычную температурную зависимость. В твердом теле при температуре выше 432 К, а также в расплаве или растворе при комнатной температуре это соединение имеет магнитный момент $\mu = 5,9$ м. Б. (м. Б. — магнетон Бора), что и ожидается для электронной конфигурации $(e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g}^*)^2$ [основное состояние ${}^6A_{1g}$]. В температурном диапазоне от 432 до 67 К антиферромагнитное поведение усиливается с падением температуры, что соответствует увеличению кооперативных взаимодействий. Разбавленный твердый раствор $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$ (8%) в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ имеет магнитный момент $\mu = 5,94$ м. Б. во всем температурном диапазоне (Wilkinson, 1956).

Декаметилманганоцен Cr_2^*Mn имеет «нормальную» сэндвичевую структуру (Raymond, 1979) и магнитный момент $\mu = 2,18$ м. Б., что предполагает низкоспиновую конфигурацию $\text{Mn}(d^5)$ [основное состояние ${}^2E_{2g}$]. Напротив, **1,1-диметилманганоцен** в газовой фазе состоит из равновесной смеси высокоспинового (${}^6A_{1g}$) и низкоспинового (${}^2E_{2g}$) комплекса согласно данным Не-фотоэлектронной спектроскопии.

Другие производные манганогена также демонстрируют интересную зависимость магнитного поведения от молекулярного окружения. В настоящее время известно, что свободные молекулы $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$ и $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Mn}$ так близки к точке перехода от высокоспинового к низкоспиновому состоянию, что даже слабые межмолекулярные силы, существующие в замороженных растворах или в молекулярных кристаллах, могут вызвать изменения в электронном состоянии молекулы (Ammeter, 1974).

В соответствии с теорией поля лигандов окружение, которое позволяет реализовать большее расстояние Mn—Cp, приводит к высокоспиновому состоянию (${}^6A_{1g}$), тогда как плотные матрицы, которые уменьшают расстояние Mn—Cp, стимулируют образование низкоспиновой конфигурации (${}^2E_{2g}$). Разность энергий составляет всего 2 кДж/моль (в этом контексте интересно упомянуть о зависимости электронных спектров комплексов переходных металлов от давления).

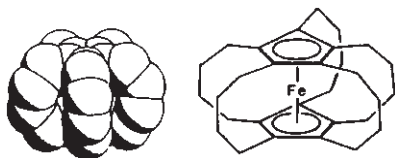


Считается, что **реноцен** Cp_2Re , который изоэлектронен осмоциниевому катиону Cp_2Os^+ , имеет димерную структуру со связью металл—металл (*Pasman*, 1984). **Декаметилреноцен** Cp^*_2Re , напротив, мономерен.

Магнитное поведение декаметилреноцена так же сложно, как и поведение манганоцена. Использование всего арсенала спектральных и магнетохимических методов позволило заключить, что Cp^*_2Re в зависимости от степени агрегации и среды существует как смесь соединений с состояниями ${}^2A_{1g}$ и ${}^2E_{5/2}$ (*Cloke*, 1988).

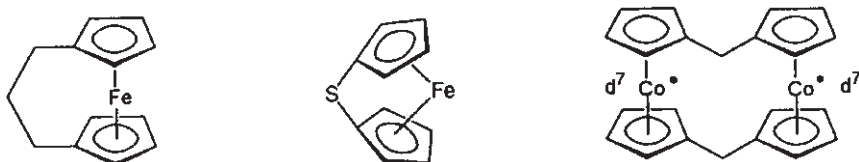
Эти примеры показывают, что **метилование кольца** может иметь значительное влияние на структуру и свойства металлоценов.

Особым типом замещенного металлоцена является суперферроценофан (*Hisatome*, 1986).



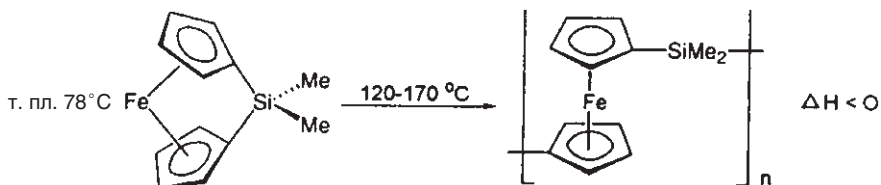
В этом соединении центральный атом металла полностью экранирован от внешней среды

Ферроценофаны являются представителями большого класса **металлоценофанов** — соединений, в которых один или несколько металлоценов имеют внутри- или межлигандную мостиковую связь. Такие мостики могут быть образованы углеводородными фрагментами, гетероатомами или другими металлоценами:



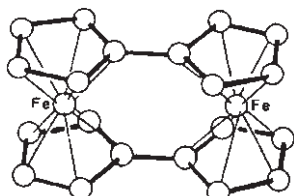
Металлоценофаны интересны в нескольких аспектах. Внедрение коротких мостиков приводит к отклонению от аксиальной симметрии сэндвичевого скелета и соответствующему изменению электронной структуры и спектральных свойств (*Herberhold*, 1995). Это также может приводить к напряжению в остоле молекулы и увеличению реакционной способности, например в реакциях по-

лимеризации с раскрытием цикла (*Manners*, 1995). Так, термолиз [1]силаферро-ценофана приводит к образованию полиферроценилсиланов. Заместители при атоме Si можно варьировать в широких пределах, что определяет свойства образующихся полимеров.



Продукты полимеризации имеют молекулярную массу $10^5 < M_w < 10^6$, что соответствует числу звеньев $n \leq 10^4$, и проявляют термопластические свойства, что позволяет получать пленки. Взаимодействие между атомами металла в полимерной цепи мало. Частичное окисление приводит к появлению у полимера полупроводниковых свойств.

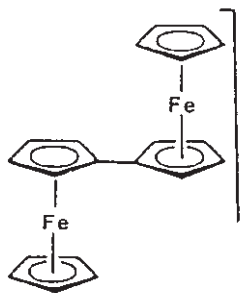
Олигометаллоцены, в которых структурные единицы связаны непосредственно через фульвалендиильный лиганд $C_{10}H_8^{2-}$, обычно проявляют более сильные межметаллические взаимодействия. Родоначальным соединением этого класса является биферроценилен.



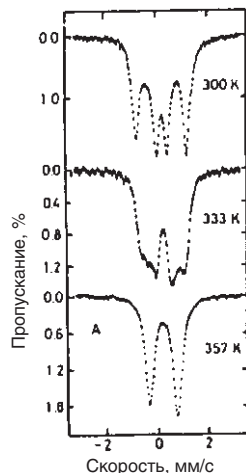
$d(Fe-Fe) = 398 \text{ пм}$ (*Churchill*, 1969)

Особенно интересен дикатион $[Fe^{3+}/Fe^{3+}]$ **бис-μ(фульвалендиил)дизелеза** (биферроценилена), который остается диамагнитным несмотря на присутствие двух ионных центров $M(d_5)$. На настоящий момент продолжается дискуссия о том, как протекает магнитное взаимодействие атомов железа – непосредственно (через пространство) или через остов лиганда (через связи).

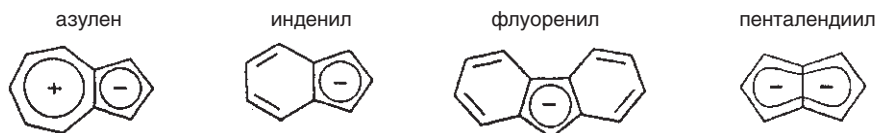
Сходной проблемой является феномен внутримолекулярного переноса электрона и смешанной валентности. Следующий пример иллюстрирует применение ^{57}Fe -мессбауэровской спектроскопии для решения этого вопроса (*Hendrickson*, 1985):



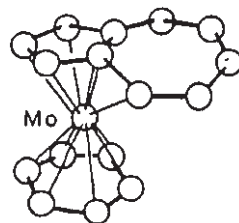
Наблюдение **двух** дублетов при комнатной температуре указывает на присутствие как Fe^{3+} -, так и Fe^{2+} -центров, что свидетельствует о медленном внутримолекулярном переносе электронов (состояние **смешанной валентности**) в шкале времени мессбауэровского эксперимента ($\sim 10^{-8}$ с). Переход к **одному** дублету при $T > 350 \text{ К}$ соответствует существованию **одного** типа ионов железа, которому следует приписать степень окисления $Fe^{2.5+}$ (перенос электронов является быстрым при этой температуре – реализуется состояние **промежуточной валентности**).



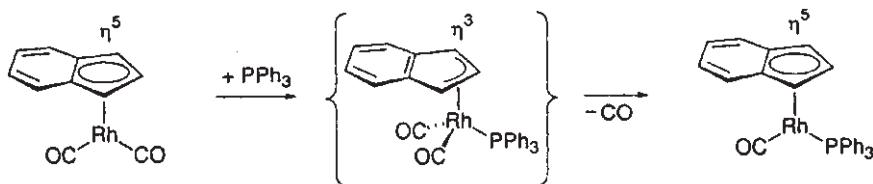
Некоторые производные цикlopentadiенильного аниона с конденсированными циклами также могут образовывать сэндвичевые комплексы, например:



Металлы предпочтительно координируются с пятичленным кольцом **азулена** по η^5 -типу. Интересный тип координации азулена реализуется для структуры (азулен)(бензол)Mo. Азуленовое кольцо вступает в η^6 -координацию как фульвеновый фрагмент (Behrens, 1987). Отклонение лиганда от планарности сходно с аналогичным отклонением CH_2 -группы в ферроценильных карбокатионах (с. 459).

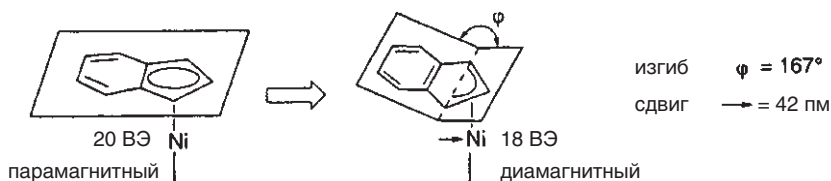


Комплексы с аннелированными производными Cr часто проявляют повышенную реакционную способность в замещении по ассоциативному механизму, т.е. через присоединение (Mawby, 1969). Это привело к появлению термина **инденильный эффект** (Basolo, 1984).



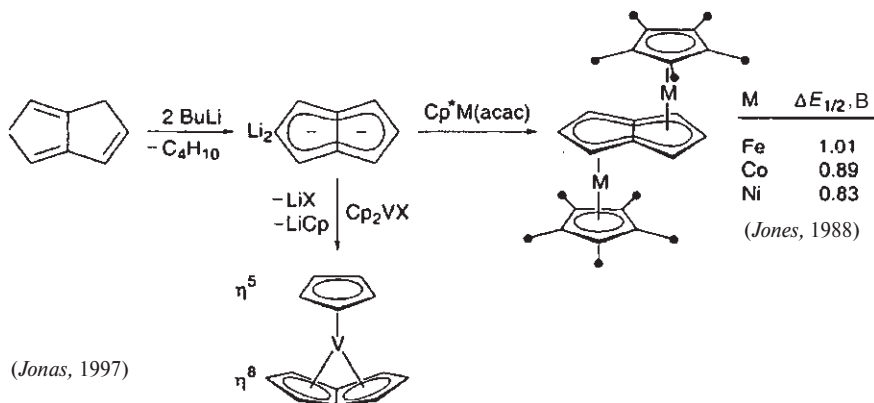
Реакции замещения в инденильном комплексе протекают в 10^8 раз быстрее, чем в $(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$. В случае инденильного комплекса переходное состояние имеет η^3 -координацию с пятичленным кольцом, что приводит к восстановлению ароматического бензольного кольца. Центральный атом металла во всех трех формах сохраняет 18-ВЭ конфигурацию.

В этом контексте интересны некоторые структурные особенности инденильных сэндвичевых комплексов с числом валентных электронов больше 18 ВЭ (Marder, 1990). η^5 -Координация в ди(инденил)кобальте и ди(инденил)никеле приводила бы соответственно к 19-ВЭ и 20-ВЭ конфигурациям центрального атома. Вместо этого происходит искажение структуры по типу скольжение—изгиб, которое смещает центральный атом металла относительно центра пятичленного кольца. Можно сказать, что центральный атом имеет практически аллильную η^3 -координацию, которая снижает избыток электронов на атоме металла.



Этот эффект не наблюдается в парамагнитном никелоцене, но проявляется в диамагнитном бис(инденил)никеле, в котором освобождение одной электронной пары восстанавливает ароматичность конденсированного шестичленного цикла.

Два конденсированных циклопентадиенильных аниона присутствуют в пентален-дианионе $C_8H_6^{2-}$, который был впервые получен Катцем (Katz, 1962) в форме дилитиевой соли. Этот дианион дает различные интересные типы координации: он может быть как плоским мостиковым, так и хелатирующим со-гнутым лигандом.

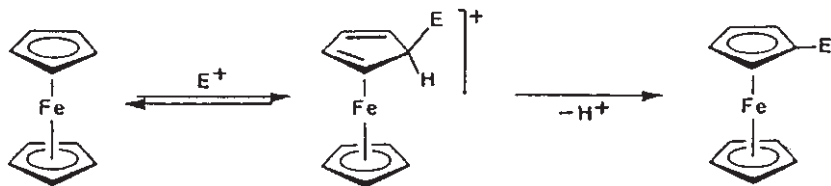


Электрохимические и магнитные свойства биядерных комплексов свидетельствуют о наличии особенно сильных взаимодействий металл—металл через мостиковый лиганд.

Разность потенциалов последовательных окислений металлических центров $\Delta E_{1/2}$ особенно велика, а комплексы $[(Co)_2]$ и $[(Ni)_2]$ с формальными конфигурациями 19 и 20 ВЭ соответственно являются диамагнитными. Таким образом, наблюдается сильное антиферромагнитное взаимодействие при расстояниях $M-M \approx 400$ пм.

Основные реакции металлоценов

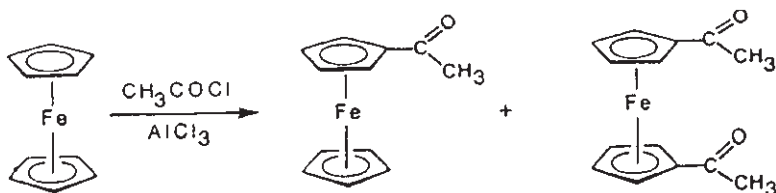
Благодаря относительно высокой стабильности к окислению ферроцен весьма реакционноспособен в органических реакциях. Так ферроцен, рутеноцен и осмоцен вступают в реакции **электрофильного замещения**. Ферроцен реагирует в $3 \cdot 10^6$ раз быстрее, чем бензол. Это можно объяснить частичным отрицательным зарядом на C_5H_5 в металлоценах.



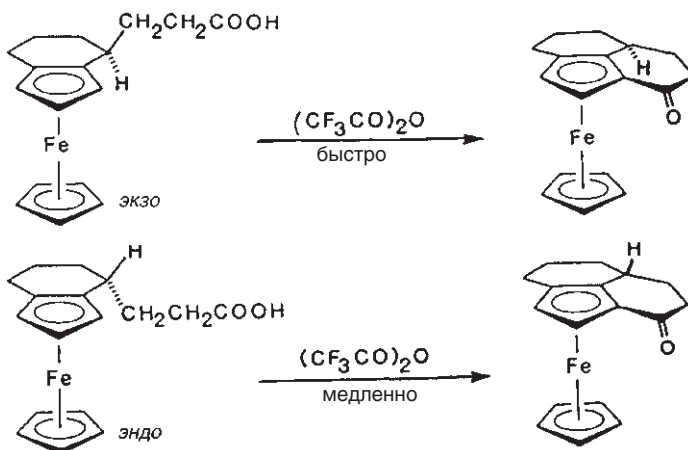
Электронодонорные свойства ферроценильной группы также проявляются в том, что ферроцениламин $CpFeC_5H_4NH_2$ является более сильным основанием, чем анилин, а pK_a ферроценилкарбоновой кислоты меньше, чем pK_a

бензойной кислоты. Электрофильное замещение в ферроцене показано в следующих двух примерах.

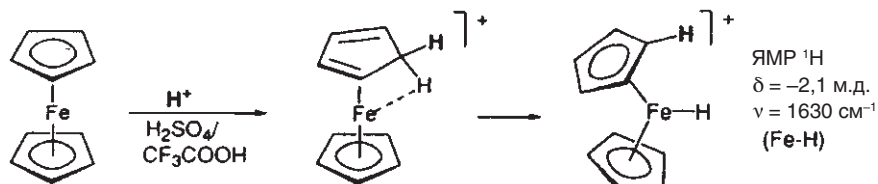
Ацилирование по Фриделю–Крафтсу



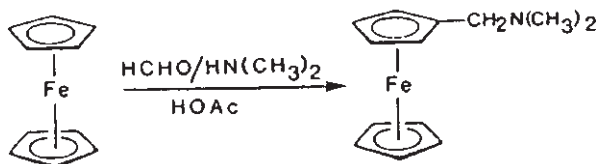
Электрофил не должен быть окислителем, так как в противном случае замещение будет подавлено окислением субстрата до феррициниевого иона $[\text{FeCp}_2]^+$. Атака электрофила проходит с *экзо*-направления. Как было показано в ходе эксперимента по внутримолекулярному ацилированию двух изомерных ферроценкарбоновых кислот, ацилирование проходит без прямого участия атома железа. Было обнаружено, что *экзо*-изомер, ацильный ион которого не может прямо реагировать с металлом, циклизуется быстрее, чем *эндо*-изомер (Rosenblum, 1966):



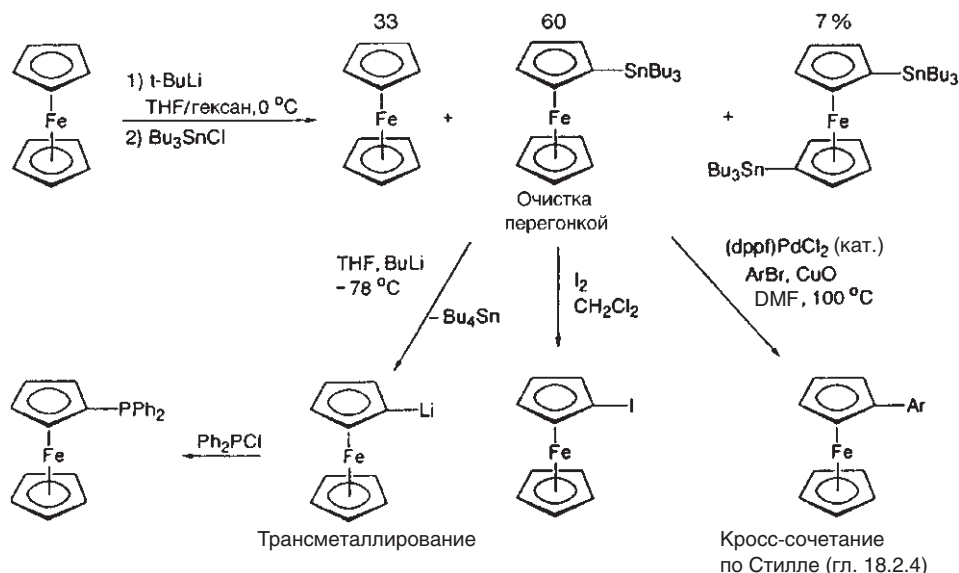
Недавние исследования обнаружили, что *межмолекулярное* моноацилирование ферроцена также включает в себя *экзо*-атаку электрофила. Наоборот, второе ацилирование, вероятно, проходит через предварительную координацию электрофила с центральным атомом металла (*эндо*-атака) (Cunningham, Jr., 1994). Обнаруженное ранее Розенблумом (Rosenblum, 1960) протонирование ферроцена сильными кислотами также может протекать через *экзо*-атаку:



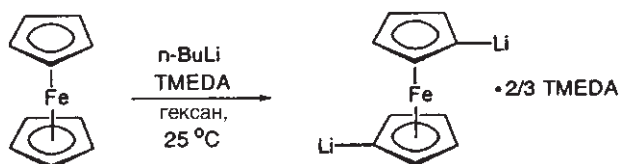
Реакция Манниха (аминометилирование)



Металлирование ферроцена литийорганическими реагентами осложнено образованием смеси моно- и полилитиевых производных. В то же время синтетически важные последующие реакции требовали разработки удобных методов получения *чистых* моно- или 1,1'-дилитиоферроценов. Получение монометаллированного ферроцена в настоящее время возможно только с помощью методики, включающей синтез станилированных производных. Тем не менее, следующая схема показывает, что этот метод широко используется (Kagan, 1995):



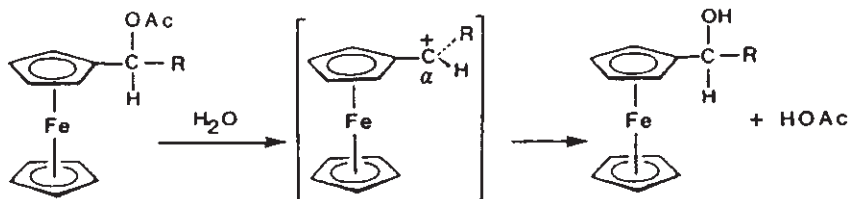
1,1'-Дилитиоферроцен получают литированием в присутствии TMEDA (Rausch, 1967):



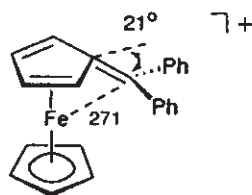
Дилитиевое производное осаждается как аддукт с TMEDA сложной структуры (Cullen, 1985), который и используется в дальнейших реакциях.

Хиральные производные ферроцена становятся все более важными строительными блоками для синтеза катализаторов энантиоселективных реакций. Для их получения используют хиральные диамины (например, (–)-спартеин, с. 44), которые выступают в качестве активаторов металлирования.

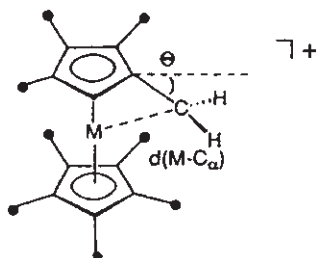
α -Ферроценилкарбокатионы являются особенно устойчивыми и могут быть выделены в виде солей с BF_4^- , PF_6^- и т. д. (Watts, 1979):



Альтернативная формула ферроценилкарбокатиона – катионный **пентафульвеновый** комплекс. Действительно, рентгеноструктурный анализ показывает, что α -углерод образует связь с металлом и атом Fe сдвинут относительно центра замещенного кольца в направлении CR_2 -заместителя (Behrens, 1979).



Даже первичные металлоценовые карбокатионы можно получить в виде солей. Это позволило изучить их структуры и оценить взаимодействие металл– C_α без искажений от стерических эффектов. В ряду соединений $[\text{Cr}^*\text{M}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) прямое взаимодействие $\text{M} \cdots \text{C}_\alpha$ слабое для $\text{M} = \text{Fe}$, но приближается к ковалентной связи $\text{M}-\text{C}$ для $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$:

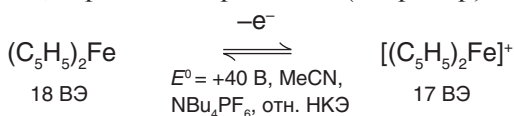


	θ	$d(\text{M}-\text{C}_\alpha)$, пм	$\text{M}(\sigma)-\text{C}$, пм
Fe	23.6°	257	213
Ru	40.6°	227	210
Os	41.8°	222	222

(Kreindlin, 2000)

Эти три металлоценовых карбокатиона также различаются по реакционной способности. В отличие от рутеноценового и осмоценового производных ферроценилкарбокатион медленно димеризуется с образованием $\text{C}_\alpha-\text{C}_\alpha$ -связи.

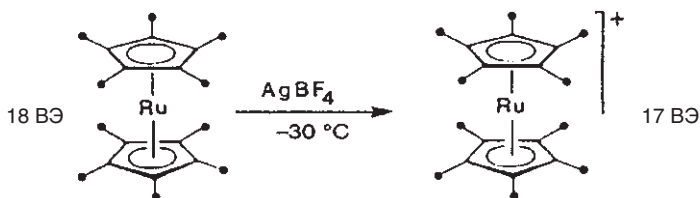
Окисление ферроцена можно осуществить как электрохимически, так и с помощью различных реагентов (например, HNO_3):



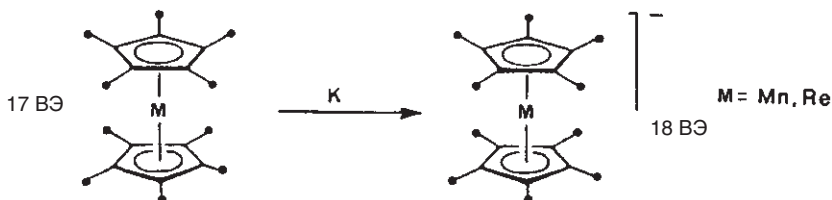
(О зависимости потенциала окисления ферроцена от растворителя см. с. 669)

Пара ферроцен/феррициний принята за внутренний стандарт в металлоорганической электрохимии (Geiger, 1996).

Рутеноцен и осмоцен также можно окислить, однако соответствующие металлоценовые ионы нестабильны в форме мономеров. Вместо окисления в мономерные катионы происходит димеризация (с. 488) или диспропорционирование с образованием Cr_2M и $[\text{Cr}_2\text{M}]^{2+}$. Вместе с тем, полностью метилированный комплекс Cr^*_2Ru образует катион $[\text{Cr}^*_2\text{Ru}]^+$, который стабилен при -30°C (Kölle, 1983):

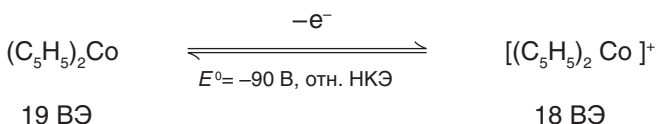


Влияние метильных заместителей на стабильность металлоценов также проявляется в свойствах манганоценов и реноценов. Так, Cr_2Mn нельзя восстановить, а мономерный Cr_2Re можно обнаружить только в низкотемпературной матрице. Напротив, **декаметилманганоцен** и **декаметилреноцен** образуют стабильные 18-ВЭ анионы (Smart, 1979; Cloke, 1985).



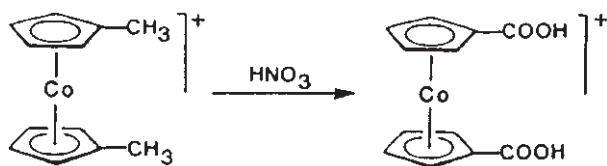
Таким образом, $[\text{Cr}^*_2\text{Ru}]^+$ и Cr^*_2Re — единственные металлоцены 4d- и 5d-ряда, которые не подчиняются правилу 18 ВЭ и, вместе с тем, могут быть выделены в индивидуальном состоянии.

Химия металлоценов кобальта, никеля и их гомологов определяется их склонностью к достижению конфигурации 18 ВЭ.

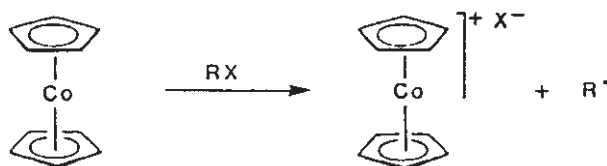


Благодаря этому **кобальтоцен** является подходящим одноэлектронным восстановителем. Его преимуществом является хорошая растворимость во многих полярных и неполярных средах, а также образование диамагнитного и в общем весьма инертного катиона $[\text{Cr}_2\text{Co}]^+$.

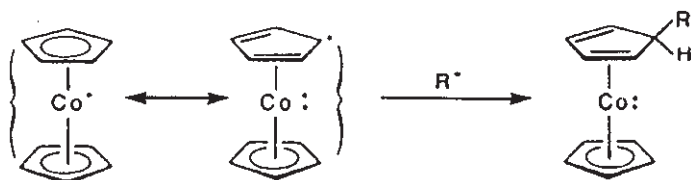
Соли кобальтоценния необычайно устойчивы к дальнейшему окислению: с сильными окислителями катион диметилкобальтоценния дает дикарбоновую кислоту без расщепления связи $\text{Co}-\text{Cr}$:



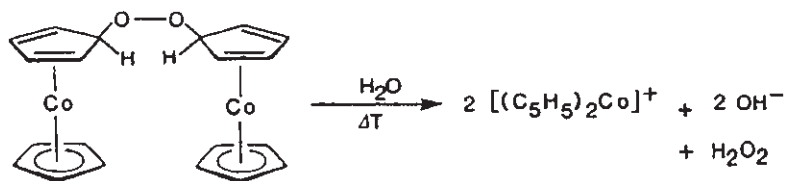
Кобальтоцен восстанавливает алкилгалогениды:



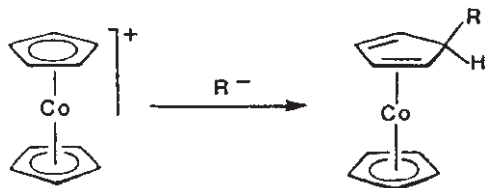
Органические радикалы присоединяются к кобальтоцену. При этом η^5 -циклопентадиенильный лиганд превращается в η^4 -циклопентадиеновый с изменением конфигурации комплекса от 19 ВЭ до 18 ВЭ:



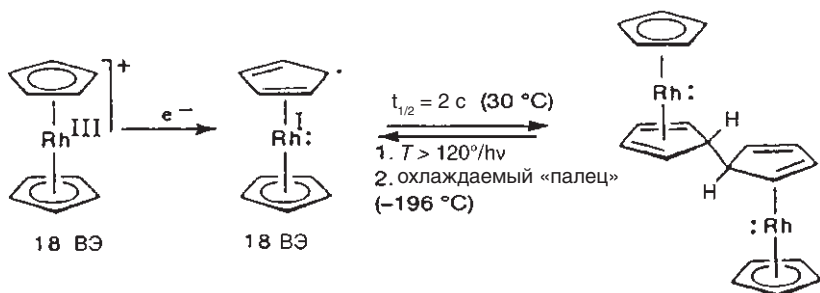
Бирадикал O_2 также присоединяется к кобальтоцену, однако образовавшийся бис(кобальтоценил)пероксид можно выделить только при низких температурах:



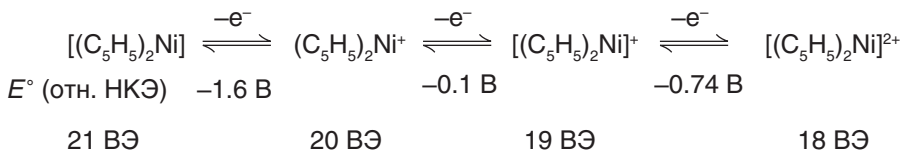
Нуклеофильное присоединение к кобальтоцениевому иону происходит с внешней (*экзо*) стороны:



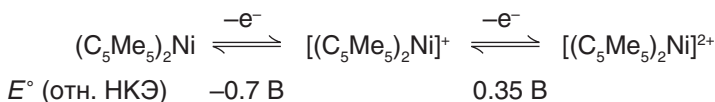
18-Электронные ионы $[\text{Cp}_2\text{Rh}]^+$, $[\text{Cp}_2\text{Ir}]^+$, аналогичные иону $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$, очень стабильны в отличие от нейтральных мономеров Cp_2Rh и Cp_2Ir , которые при комнатной температуре немедленно димеризуются и до настоящего времени были выделены только в инертной низкотемпературной матрице. Данные ЭПР-спектроскопии и расчеты расширенным методом Хюккеля позволяют предположить, что неспаренный электрон в этих комплексах локализован в основном на C_5H_5 -кольцах:



Никелоцен — единственный из металлоценов с 20 ВЭ. Он парамагнитен и легко окисляется в нестабильный никелоцениевый ион (19 ВЭ). При низких температурах и в очень чистых растворах можно наблюдать дальнейшее окисление до дикатиона $[\text{Cp}_2\text{Ni}]^{2+}$, а также восстановление в моноанион (*Geiger*, 1984):

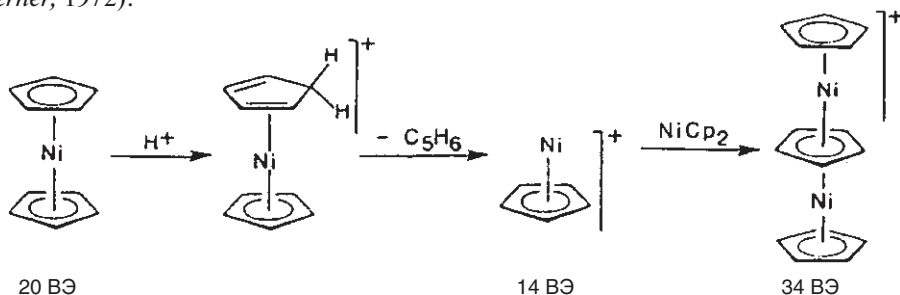


Декаметилникелоцен также можно окислить в ходе двухстадийного процесса:

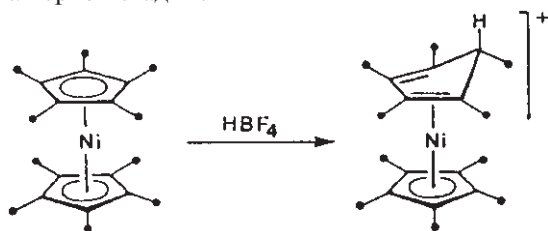


Катодный сдвиг потенциала восстановления в результате метилирования лиганда является типичным свойством всех сэндвичевых соединений.

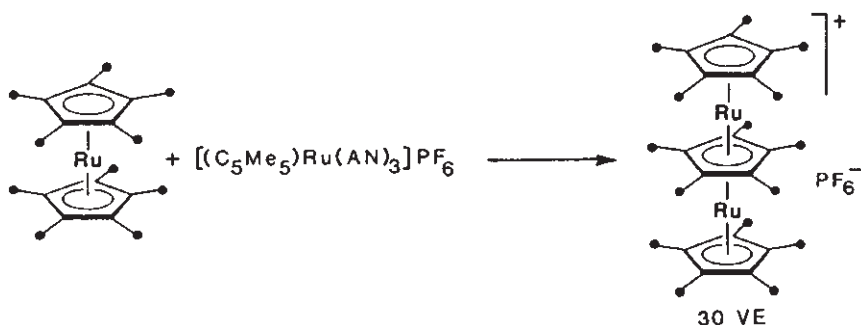
Довольно неожиданно реакция никелоцена с HBF_4 в пропионовом ангидриде привела к образованию первого **многопалубного сэндвичевого комплекса** (*Werner*, 1972):



Интермедиаты этой реакции можно зафиксировать только в специальных условиях. При протонировании **декаметилниколоцена** реакция останавливается на первой стадии:



С тех пор было синтезировано множество многопалубных сэндвичевых комплексов, содержащих различные карбо- и гетероциклы. В частности были получены **трехпалубные комплексы** металлов 8-й группы с центральным лигандом C_5Me_5^- (Kudinov, Rybinskaya, 1987).

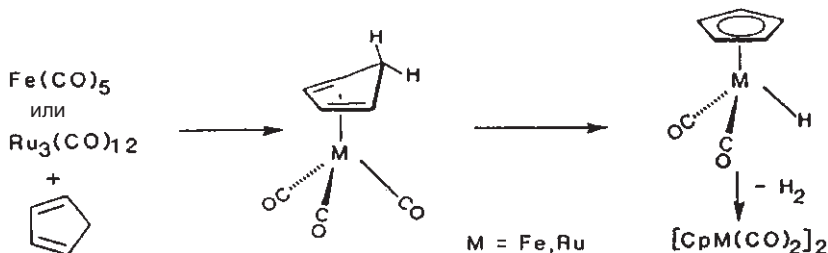


Трехпалубные комплексы $[\text{Cr}_3\text{Ni}_2]^+$ и $[\text{Cr}_3^*\text{Ru}_2]^+$ являются представителями двух семейств **34-ВЭ** и **30-ВЭ** соединений, которые согласно квантово-химическим расчетам должны проявлять наибольшую стабильность (R. Hoffmann, 1976). В настоящее время известны также трехпалубные соединения с гетероциклическими лигандами, которые имеют 31–33 ВЭ или даже меньшее магическое число 30 ВЭ (с. 527).

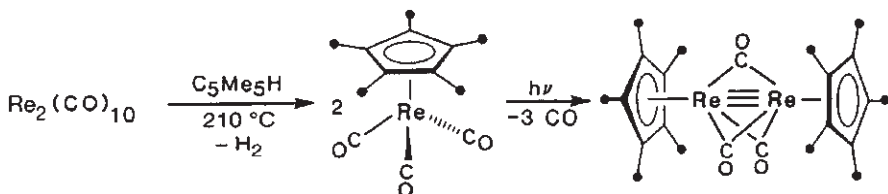
15.4.3.2. Циклопентадиенил-карбонильные комплексы

Синтез

1. Карбонил металла + циклопентадиен



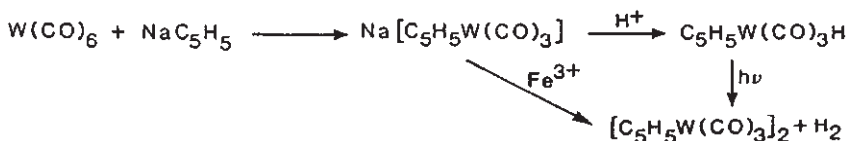
Промежуточные циклопентадиеновый и циклопентадиенил-гидридный комплексы можно синтезировать другими способами в мягких условиях. Они димеризуются при нагревании или при воздействии света (Baird, 1990).



2. Карбонил металла + источник циклопентадиенид-аниона

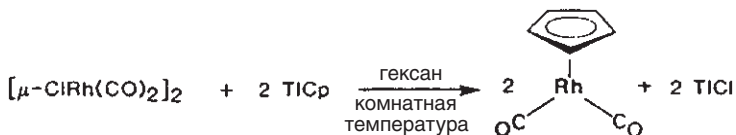


Это необычный метод введения циклопентадиенильной группы; Hg^{II} в этом случае действует как окислитель.

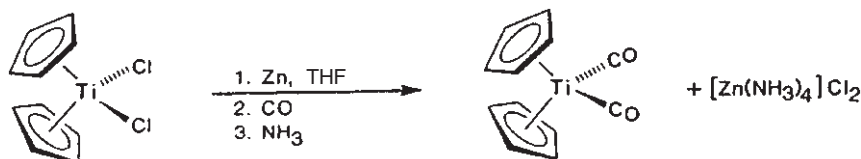


Промежуточный гидридный комплекс можно выделить, однако он также разлагается с выделением водорода при комнатной температуре под воздействием солнечного света. Промежуточный карбонильный металл-анион можно напрямую подвергнуть окислительной димеризации.

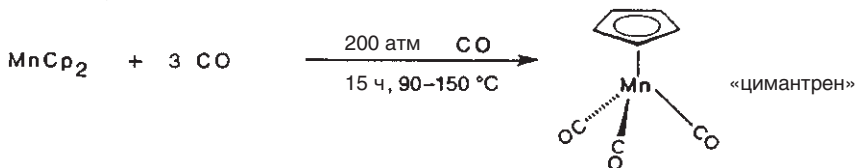
3. Галогенид карбонила металла + источник циклопентадиенид-аниона



4. Галогенид (циклопентадиенил)металла + восстанавливающий агент + CO



5. Металлоцен + CO

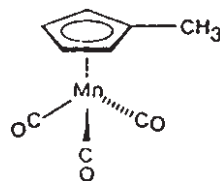


6. Металлоцен + карбонил металла

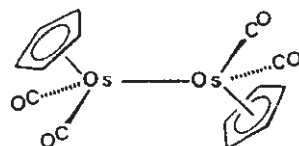
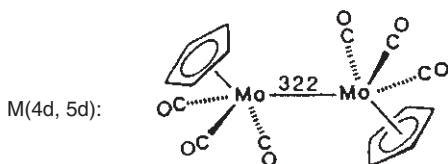
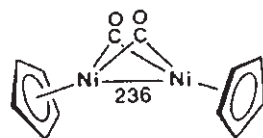
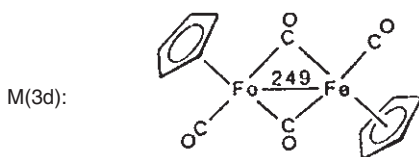


Структуры

Мономерные комплексы типа $\text{CrM}(\text{CO})_n$ называются **полусэндвичевыми**. Ввиду широкого применения комплексу марганца $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ было присвоено тривиальное название *цимантрен*.



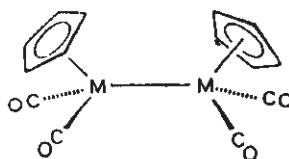
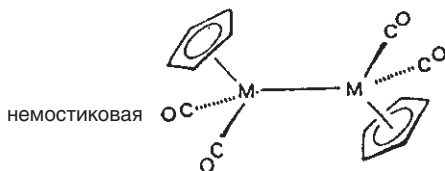
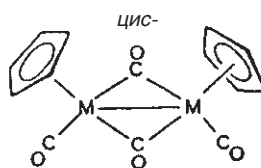
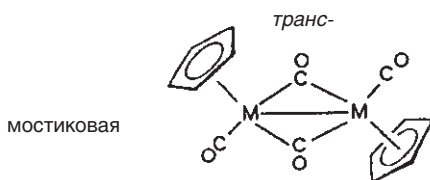
Уже упомянутая ранее склонность карбонильной группы выступать в качестве мостикового лиганда для металлов $\text{M}(3\text{d})$ и терминального лиганда для металлов $\text{M}(4\text{d}, 5\text{d})$ проявляется в би-ядерных карбонилах (циклопентадиенил)металла:



Комплекс $[\text{CrFe}(\text{CO})_2]_2$ имеет **флуктуирующую структуру**. В растворе происходят следующие процессы:

- *цис/транс*-изомеризация;
- перераспределение терминальных и мостиковых CO-лигандов.

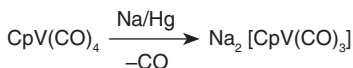
При использовании спектроскопии ИК и ЯМР удается обнаружить четыре различные структуры:



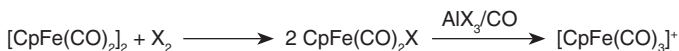
Эта сложная структурная динамика была полностью исследована Коттоном (Cotton, 1973).

Реакции цикlopentadiенильных комплексов карбониллов металлов

Восстановление



Реакции с галогенами

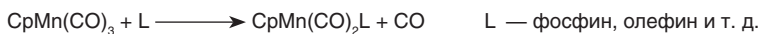


В фотохимических условиях источниками галогена могут служить CCl_4 и PhCH_2Cl .

Замещение в кольце

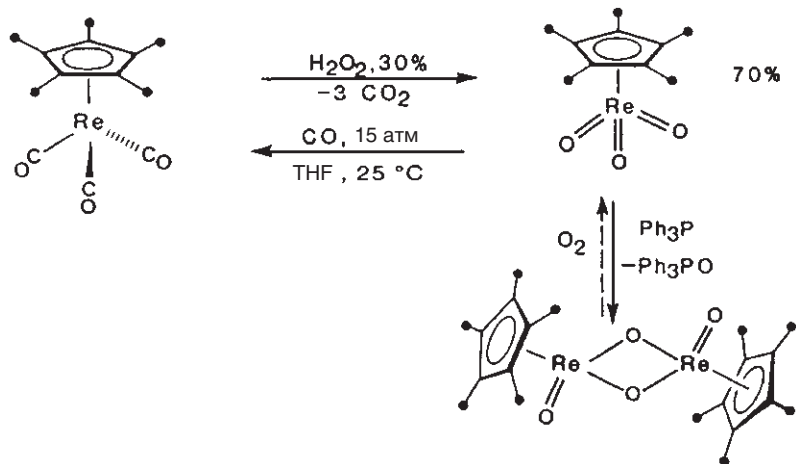
$\text{CpV}(\text{CO})_4$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ и $\text{CpRe}(\text{CO})_3$, как и ферроцен, легко подвергаются электрофильному замещению по Cp-кольцу.

Замещение CO



Активационный барьер этой реакции можно преодолеть термически или фотохимически.

Окислительное декарбонилирование

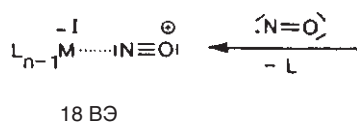


Кроме жестких условий, в которых проходит эта реакция, удивительно и то, что для связи Cp-M , по-видимому, не обязательна низкая степень окисления металла. Металлоорганическое соединение Re^{VII} — метилтриоксид рения — уже встречалось нам ранее (с. 270). Расстояние $d(\text{Re}-\text{O}) = 170$ пм указывает на кратность связи, а также на сильный π -донорный характер оксо-лиганда. Частичное удаление кислорода с помощью Ph_3P приводит к металлоорганическим оксидам с терминальными и мостиковыми кислородными атомами (Herrmann, 1987).

15.4.3.3. Нитрозильные циклопентадиенильные комплексы металлов

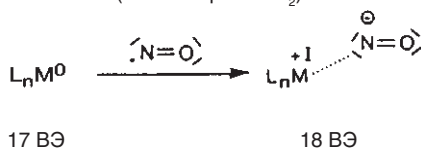
Нитрозильная группа — универсальный лиганд в металлоорганической химии, который может координироваться двумя способами:

Координация как ион NO^+
(изоэлектронен CO)



NO как 3е-лиганд
Линейная структура MNO

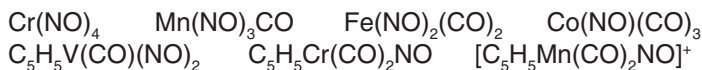
Координация как ион NO^-
(изоэлектронен O_2)



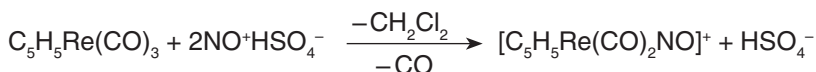
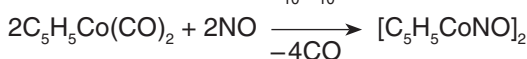
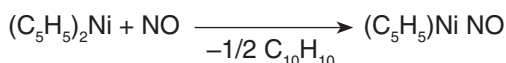
NO как 1е-лиганд
Изогнутая структура MNO

Превращение линейного фрагмента $\text{M}-\text{NO}$ в изогнутый начинается с внутримолекулярного переноса двух электронов от металла к лиганду. В ходе этого процесса образуется свободное координационное место и появляется возможность замещения по ассоциативному механизму (ср. с. 339).

В общем случае NO в металлоорганической химии рассматривают как 3е-лиганд; так, замещение трех CO-групп на две NO-группы приводит к изоэлектронным комплексам, а замена одной CO-группы на NO компенсируется положительным зарядом комплекса. *Примеры:*



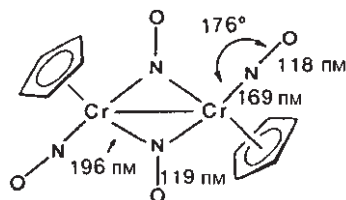
Получение

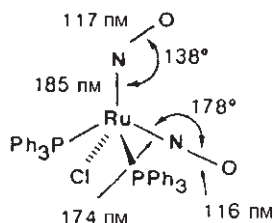


Структура и свойства

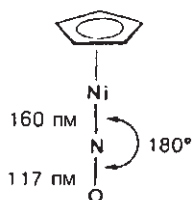
Как и CO, лиганд NO может быть терминальным или мостиковым. Дополнительным варьируемым параметром является угол $\text{M}-\text{NO}$. В некоторых случаях в одной и той же молекуле может присутствовать как линейная, так и изогнутая конфигурация NO-лиганда.

$$\begin{array}{l} \nu(\text{NO})_{\text{лин.}} = 1677 \text{ см}^{-1} \\ \nu(\text{NO})_{\text{мост.}} = 1518 \text{ см}^{-1} \\ (\text{Fontana}, 1974) \end{array}$$

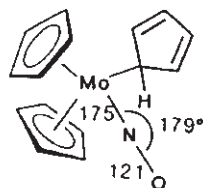




$\nu(\text{NO})_{\text{лин.}} = 1845 \text{ см}^{-1}$
 $\nu(\text{NO})_{\text{мост.}} = 1687 \text{ см}^{-1}$
 (Eisenberg, 1975)



$\nu(\text{NO})_{\text{лин.}} = 1830 \text{ см}^{-1}$
 (Cox, 1970)

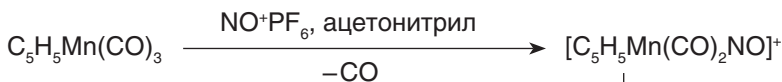


$\nu(\text{NO})_{\text{лин.}} = 1610 \text{ см}^{-1}$
 при комнатной температуре
 стереохимически
 нежесткая структура
 (Cotton, 1969)

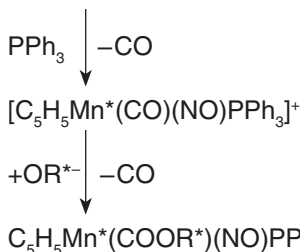
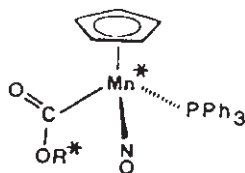
Для сравнения: $\nu(\text{NO})_{\text{свобод.}} = 1876 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{NO}^+)_{\text{свобод.}} = 2250 \text{ см}^{-1}$

Величина $\nu(\text{NO})$ не является надежным критерием для того, чтобы различить между собой линейную и изогнутую структуры фрагмента М–NO, так как области частот колебаний перекрываются (Ibers, 1975). Для мостиковых NO-групп, однако, характерны значительно более низкие частоты колебаний $\nu(\text{NO})$, и поэтому их легко идентифицировать.

Из $\text{CrMn}(\text{CO})_3$ были синтезированы оптически активные соединения с хиральным атомом марганца:



Предпочтительное замещение CO указывает на более сильную связь металла с нитрозильным лигандом.



Для $\text{RO}^- = \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}^-$ (L-ментолат-анион) **диастереомеры** можно разделить по их различной растворимости. В твердом состоянии диастереомеры конфигурационно стабильны.

Такие хиральные комплексы имеют большое значение для изучения металлоорганических реакций. По сохранению, обращению конфигурации или рацемизации можно сделать выводы о механизме процесса (Brunner, 1971).

15.4.3.4. Циклопентадиенильные комплексы гидридов металлов

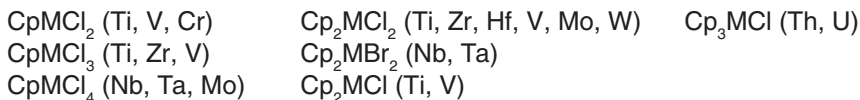
Этот тип комплексов характерен в основном для 4d- и 5d-металлов:



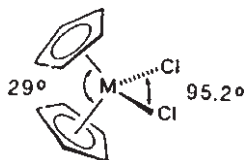
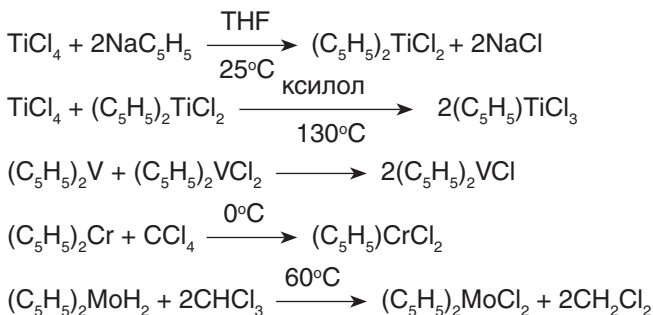
Аналогичные комплексы 3d-металлов имеют тенденцию димеризоваться с выделением водорода. Кластеры типа $[\text{CrMH}]_4$ будут рассмотрены в разд. 16.4.

15.4.3.5. Циклопентадиенильные комплексы галогенидов металлов и их производные

Галогенид-ионы X^- напоминают гидрид-ионы H^- : и те, и другие являются анионными 2e-лигандами. Однако благодаря большей стабильности и широкому применению количество известных циклопентадиенильных комплексов галогенидов металлов значительно превышает число циклопентадиенил-гидридных комплексов.

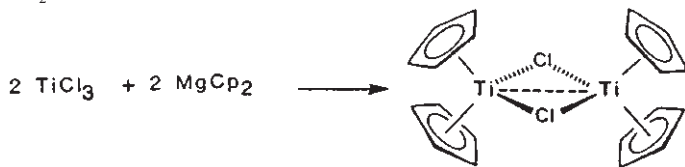


Получение



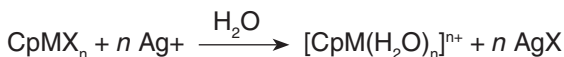
Комплексы типа Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Zr, Hf$) имеют «псевдотетраэдрическую» структуру. Они возгораются и стабильны на воздухе. Приведенные параметры связи относятся к производному титана.

Cp_2TiCl имеет димерную структуру:

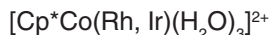
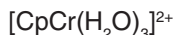
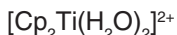


Измерение магнитной восприимчивости $(Cp_2TiCl)_2$ показывают, что синглетные и триплетные состояния сосуществуют в условиях термического равновесия, что свидетельствует о слабом внутримолекулярном взаимодействии $Ti(d^1)-Ti(d^1)$ (Martin, 1965).

При гидролизе галогенидные Cp-комплексы превращаются в сольватированные аква-катионы $CpM(H_2O)_x^{n+}$; в некоторых случаях эту реакцию необходимо ускорить добавлением солей серебра (осаждением AgX):

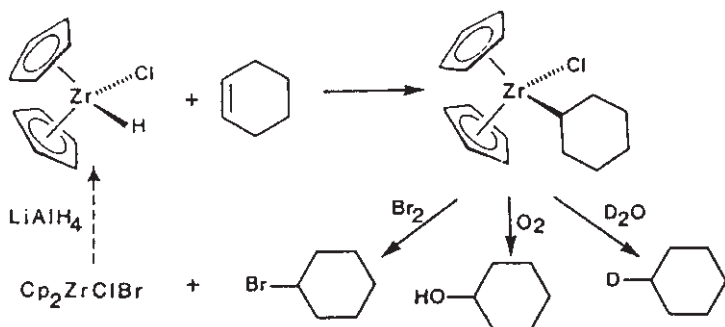


Эти соединения объединяют в себе характерные признаки, свойственные как элементоорганическим, так и классическим координационным соединениям (Kölle, 1994). *Примеры:*



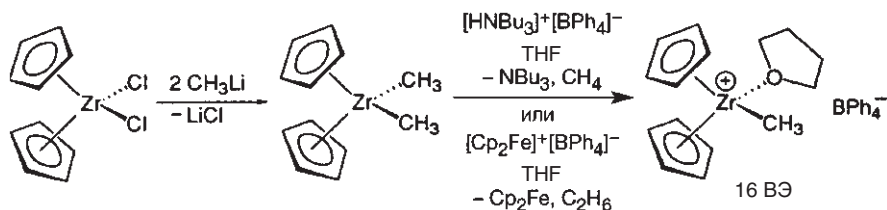
Реакции замещения в неорганическом фрагменте этих катионов позволяют получить разнообразные производные типа $[\text{CpML}_n]^{m+}$ ($m \leq n$).

В органическом синтезе применяется смешанный **хлоридгидридный комплекс** $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{H})$ (предположительно полимерного строения), известный как **реагент Шварца**. Например, алкены можно превратить в замещенные алканы путем **гидроцирконирирования** и последующего окислительного декомплексования (Schwartz, 1976).



Гидроцирконирирование представляет собой *цис*-присоединение и в аспекте зависимости от структуры субстрата и хемоселективности может рассматриваться как промежуточная реакция между гидроборированием и гидроалюминированием.

Цикlopentadiенил-галогенидные комплексы являются также универсальными исходными соединениями для синтеза алкильных и арильных производных. Так, комплекс циркония $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})]^+$ — **катион Джордана** (Jordan, 1991) — эффективный катализатор реакций C-H -активации и C-C -сочетания. Этот 14-электронный катион Cp_2MR^+ также очень интересен как модель активной формы катализатора Циглера–Натты для полимеризации олефинов (прекатализатор — комплексы Cp_2MX_2 , с. 650). Здесь мы рассмотрим только несколько препаративных методов и некоторые типичные реакции этого катиона.

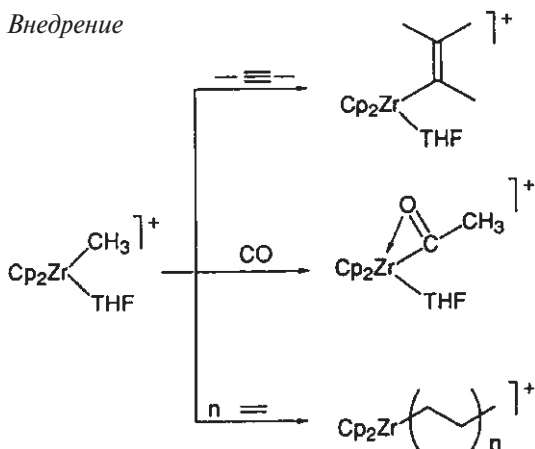


Комплекс $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(L)}^+$ и свободный катион Cp_2ZrR^+ являются сильными кислотами Льюиса, что видно из следующей реакции:

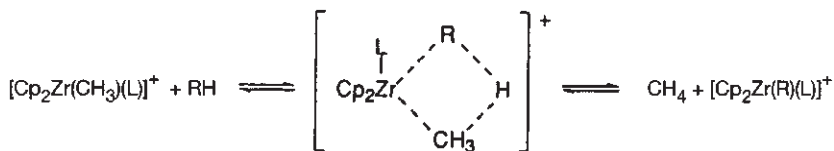


Важные реакции катиона Джордана:

Внедрение



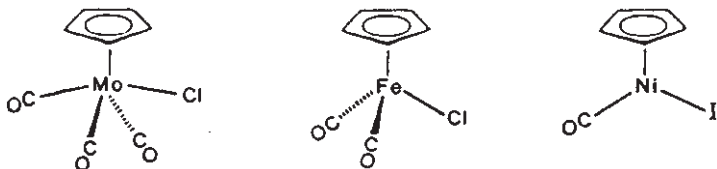
Метатезис σ -связи



$\text{L} = \text{THF}$ – медленно, $\text{L} = \text{PMe}_3$ – быстро

Гидрогенолиз связи $\text{Zr}-\text{CH}_3$ под действием H_2 протекает аналогично. Эти реакции можно рассматривать как активацию связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{H}$. Разумно предположить, что реакционная способность $\text{Cp}_2\text{Zr(R)(L)}^+$ зависит от природы L , поскольку π -донорный лиганд THF уменьшает электрофильность центрального атома металла, а π -акцепторный лиганд PMe_3 увеличивает ее. Таким образом, образование аддукта с $\text{R}-\text{H}$ или $\text{H}-\text{H}$ предпочтительно для $\text{L} = \text{PMe}_3$. Химия катиона Джордана имеет много общего с химией изоэлектронных галогенидов лантаноидов Cp_2LnX (с. 574).

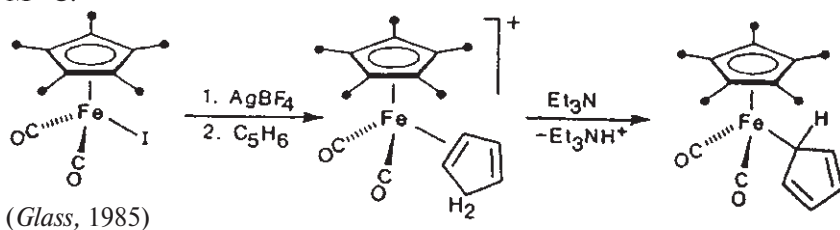
Смешанные (циклопентадиенил)(карбонил)(галогенидные) комплексы являются важными реагентами в металлоорганическом синтезе:



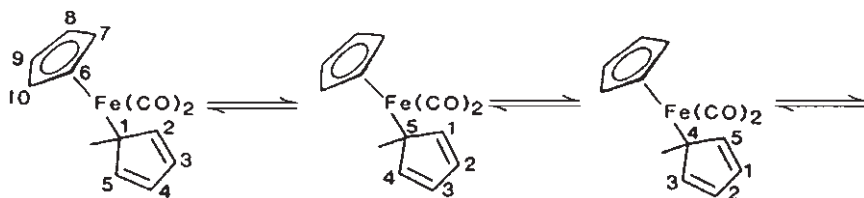
Эти соединения получают при окислительном расщеплении биядерных предшественников галогенами:



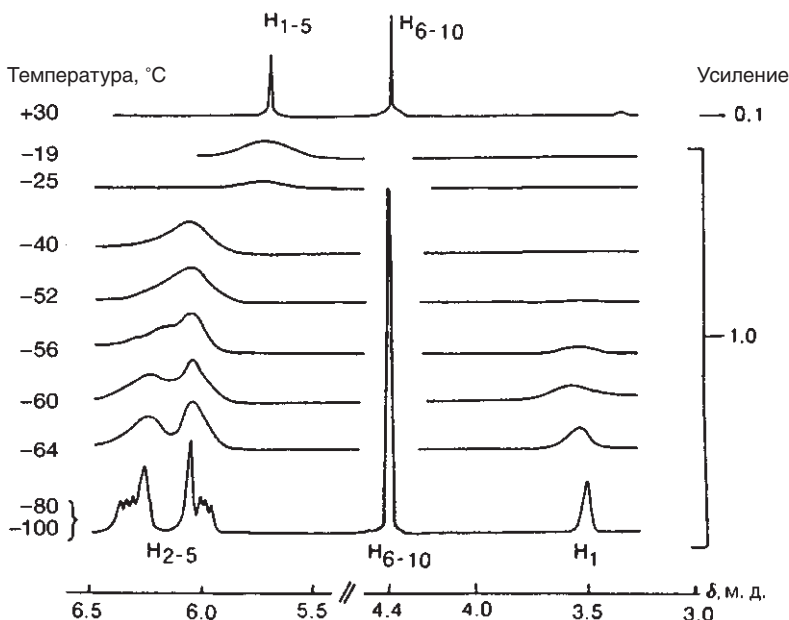
Они могут служить исходными соединениями для образования новых связей М—С:



$(\eta^1\text{-Cp})(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2$ — первый металлоорганический комплекс, для которого было изучено явление структурной нежесткости (Wilkinson, 1956; Cotton, 1966). Два Cp-кольца демонстрируют два типа координации $\sigma(\eta^1)$ и $\pi(\eta^5)$, однако быстрый гаптотропный сдвиг приводит к эквивалентности протонов 1–5 σ -связанного кольца при комнатной температуре:



ЯМР ^1H -спектр $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-Cp})$ (60 МГц):



15.4.3.6. Некоторые специальные области применения металлоценов

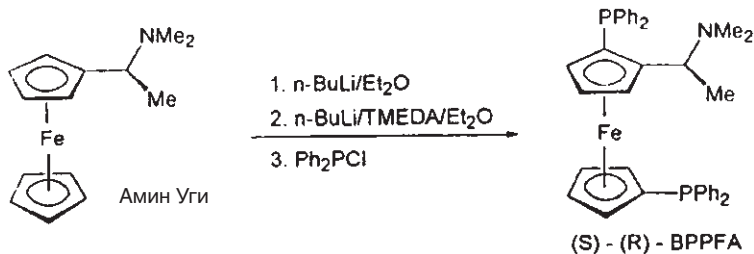
Для металлоценов — обширного класса хорошо описанных веществ — встает вопрос о возможности практического применения. Действительно, было показано, что металлоцены могут быть использованы в ряде практических областей, которые мы кратко рассмотрим ниже.

Хиральные металлоцены в катализе

Производные ферроцена часто упоминаются в настоящей книге. Важность этого класса соединений отчасти обусловлена их применением в качестве лигандов для катализаторов стереоселективного синтеза. Также широко применяются хиральные производные цирконоценов.

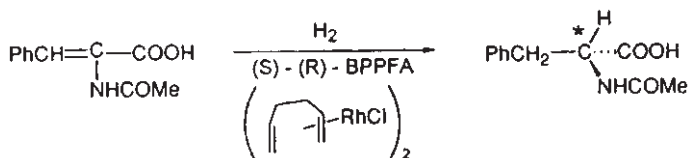
Оптически активные производные 1,1'-би(дифенилфосфино)ферроцена были впервые использованы как лиганды для катализаторов энантиоселективного синтеза Кумадой (*Kumada*, 1974). Позднее этот класс соединений был модифицирован и усовершенствован Хаяши (*Hayashi*, 2000).

Простой метод синтеза таких комплексов состоит в диастереоселективном *орто*-литировании ферроцена с хиральным заместителем:

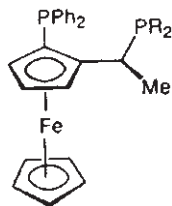


где (S,R)-BPPFA — это (R)- α -[(S)-2,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценил]-этилдиметиламин.

Одна из первых областей применения — стереоселективное гидрирование α -ацетидакриловых кислот:

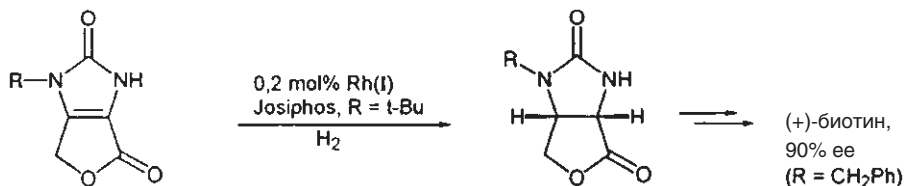


Аспекты механизма катализа обсуждаются в разд. 18.7. Со временем хиральные катализаторы, основанные на ферроценилфосфинах, заняли свою нишу в промышленных процессах. Широко применяются планарные хиральные лиганды, π -донорную способность которых можно изменять, используя различные группы R, определяющие конический угол:

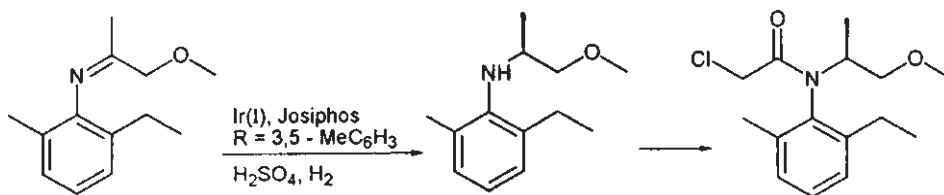


(S,R)-josiphos (назван так по имени химика *Josi Puleo*, впервые синтезировавшего это соединение), (*Togni*, 1994)

Одна из стадий получения витамина биотина (Lonza AG, Базель) – дистереоселективное гидрирование тетразамещенного алкена:

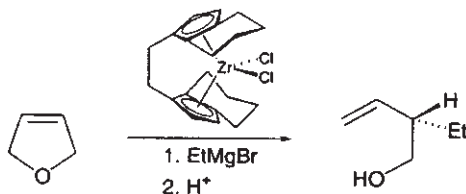


Сетероселективное гидрирование кетимина дает гербицид S-Метолахлор (Aventis AG):

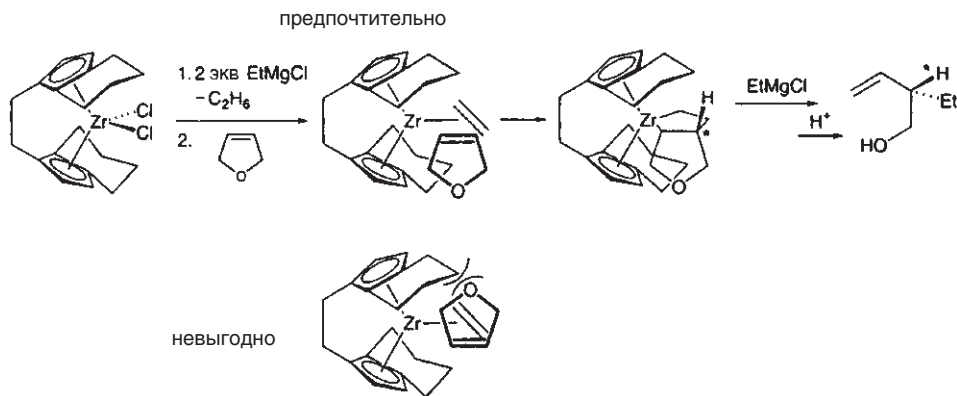


Этот процесс (10000 т в год) характерен впечатляющей эффективностью катализатора (отношение субстрат : катализатор $\geq 10^6$) при высоких скоростях реакции.

Главной задачей органической химии является создание связи C–C в условиях гомогенного катализа. Эту задачу частично решают хиральные цирконоценовые производные. В качестве примера приведем катализируемое цирконоценом асимметрическое карбомагнирование (*Hoveyda*, 1993), которое для ненасыщенных гетероциклов часто сопровождается раскрытием кольца:



Присутствие двойной связи и OH-группы делает продукт ценным хиральным строительным блоком. Ключевыми стадиями этой реакции является образование цирконоцен-алкенового комплекса и стереоселективное присоединение гетероциклической двойной связи с образованием бициклического циркониевого интермедиата:

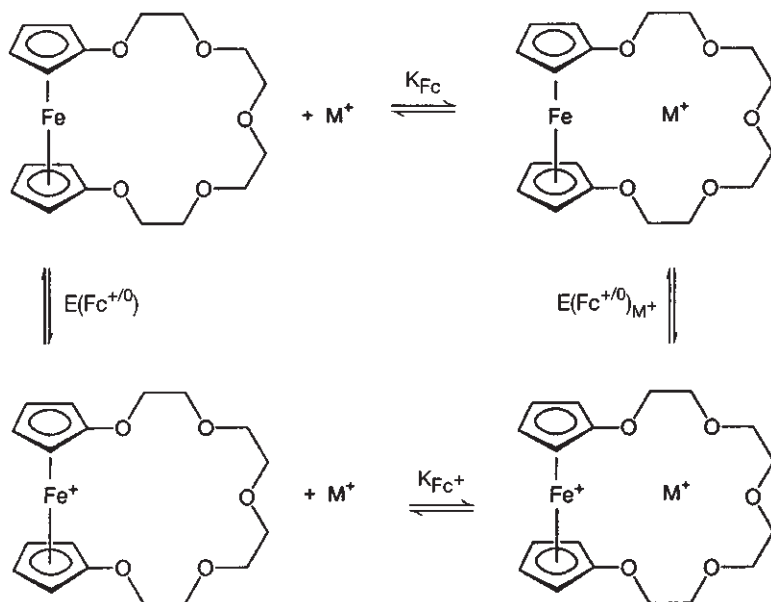


Стереоселективность внедрения алкена в цирконоцен-алкеновый комплекс становится понятной при рассмотрении двух возможных путей реакции. Важная роль цирконоценовых производных в современном гомогенном катализе дополнительно рассмотрена в разд. 18.11.2.2.

Металлоцены в супрамолекулярной химии

Популярный в настоящее время термин «супрамолекулярная химия» имеет давнюю историю. Еще в 1927 г. Пфейффер (*Pfeiffer*) использовал термин “Übermolekul” (супрамолекула) при обсуждении ассоциации карбоксильных кислот с образованием водородной связи. Лен (*Lehn*, 1988) определяет супрамолекулярную химию как химию конгломерата молекул, ассоциированных посредством межмолекулярных связей. Это определение охватывает очень широкий круг явлений. Так, супрамолекулярная химия включает в себя влияние свойств индивидуальных молекул на архитектуру кристалла («инженерия кристаллов», *Braga*, 1998). Исследование межмолекулярных взаимодействий привело к возникновению ряда новых научных областей с возможностью промышленного применения. Металлоцены внесли важный вклад в эту область благодаря своей уникальной сэндвичевой структуре, конформационной подвижности, легкой модификации и реакциям окисления–восстановления. Лучше всего это можно объяснить на некоторых примерах.

В супрамолекулярной химии металлоцены часто рассматривают как строительные блоки для синтеза способных к восстановлению макрогетероциклов. Это свойство используется для синтеза управляемых рецепторов, обладающих способностью узнавать заряженные и нейтральные частицы (*Beer*, 1992). Селективность молекул-«хозяев» по отношению к различным частицам-«гостям» можно увеличить при включении соответствующих фрагментов краун-эфиров, криптанов или сферандов. Окислительно-восстановительная активность металлоценовых блоков может быть использована двумя путями: с одной стороны, заряд молекулы-«хозяина» позволяет контролировать процесс связывания «гостя», а с другой стороны, заряженный «гость» позволяет управлять потенциалом окисления–восстановления «хозяина». Все это дает возможность осуществлять контролируемое связывание и высвобождение ионных субстратов, что является весьма перспективным при создании молекулярных переключателей.

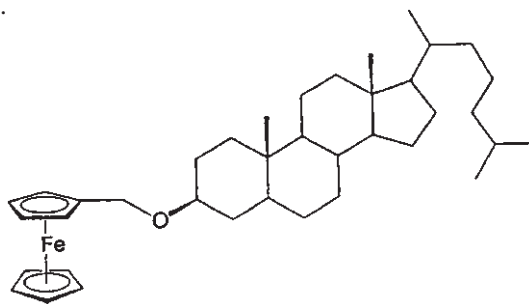


Благодаря электростатическим взаимодействиям связанного иона M^+ с окислительно-восстановительным центром ферроцен/ферриций реализуются следующие соотношения: для констант равновесия $K_{\text{Fc}} > K_{\text{Fc}^+}$, для окислительно-восстановительных потенциалов $E(\text{Fc}^{+/0})_{\text{M}^+} > E(\text{Fc}^{+/0})$.

Эти макроциклические лиганды, способные к окислительно-восстановительным реакциям, подходят для электрохимически-контролируемого транспорта катионов. Такой процесс осуществляется через мембраны и протекает по вышеприведенному циклу (*Saji*, 1986). Как и в некоторых физиологических системах, электрическая энергия преобразуется таким образом в градиент концентраций. Введение в ферроцен подходящих заместителей позволяет также распознавать и координировать анионы (*Beer*, 2001).

Другим примером электрохимически-контролируемого процесса является образование и разрушение мицелл.

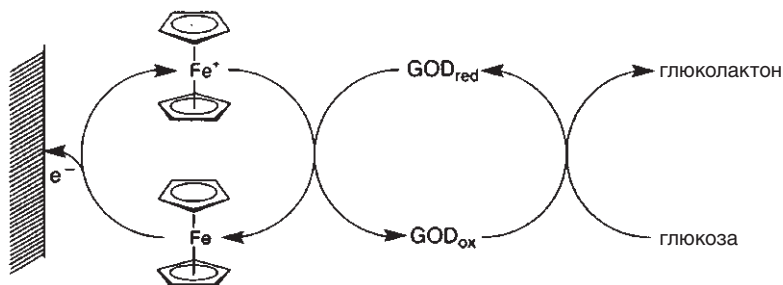
Холестерилферроцен — металлоomezоген: нейтральная молекула не проявляет тенденции к агрегации, однако при переходе к соответствующему феррициниевому катиону молекулы самоорганизуются в мицеллы (*Gokel*, 1991).



Металлоцены в медицине

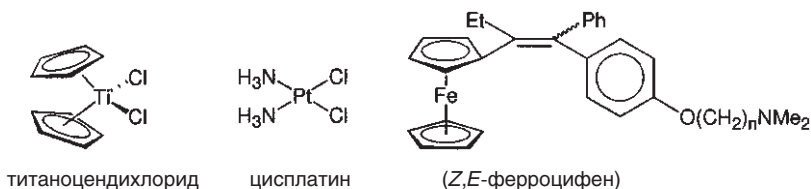
В завершение предыдущей дискуссии следует отметить, что производные ферроцена все чаще используются в качестве *биосенсоров*. Это применение осно-

ывается на том, что в отличие от многих биомолекул для ферроцена быстро устанавливается окислительно-восстановительное равновесие вблизи электродов. Благодаря этому пару ферроцен/феррициний можно использовать как окислительно-восстановительный медиатор для амперометрического определения субстратов *in vivo*. Наиболее важным примером является определение концентрации глюкозы, которое крайне необходимо для контроля промышленных ферментативных процессов и при анализе крови у диабетиков.



Феррициниевый катион генерируется на электроде и окисляет восстановленную форму энзима глюкозооксидазы (GOD_{red}). Затем окисленная форма — GOD_{ox} — может восстанавливать субстрат (глюкозу). Все стадии протекают быстро, и ток, протекающий через электрод, пропорционален концентрации глюкозы.

Интенсивные исследования были инициированы открытием *цитостатических свойств* комплекса Cr_2TiCl_2 (Köpf, 1979). Идея этой работы была основана на сходстве титаноцендихлорида и известного противоракового препарата *цис*-ди(аммин)ди(хлор)платины(II) (цисплатин).



Комплексы Cr_2MCl_2 с $\text{M} = \text{Ti}$ имеют максимальную, а с $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}$ — хорошо выраженную антираковую активность. Активность ниже для комплексов с $\text{M} = \text{Ta}, \text{W}$ и совсем не наблюдается для комплексов с $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$. Тот факт, что Cr_2TiCl_2 подавляет опухоли, резистентные к цисплатину, говорит о том, что эти вещества действуют по различным механизмам. Цисплатин гидролизуется до аква-комплексного катиона $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, который координируется с двумя соседними гуанидиновыми основаниями спирали ДНК. Это нарушение структуры ухудшает работу ДНК и приводит к цитотоксическому эффекту (ср. Lippard, 1999). Относительно механизма действия Cr_2MCl_2 существуют менее ясные гипотезы. Титаноцендихлорид гидролизуется еще быстрее, чем $(\text{H}_3\text{N})_2\text{PtCl}_2$, но координация внутри спирали ДНК по аналогии с фрагментом $(\text{H}_2\text{N})_2\text{Pt}^{2+}$ маловероятна для $\text{Cr}_2\text{Ti}^{2+}$ по стерическим причинам. Цитотоксическую активность металлоцендихлоридов можно объяснить ингибированием матричной протеиназы (Clarke, 1999).

При замещении фенильной группы в известном противоэстрогенном и противораковом цитостатическом агенте тамоксифене (1-[*n*-ара-2-(диметиламино)-этокси]фенил]-*транс*-1,2-дифенил-1-бутен) на ферроценильный фрагмент получают препарат (Z,E)- ферроцифен.

В отличие от исходного органического соединения металлоорганический ферроцифен активен как против гормон-зависимых, так и против гормон-независимых опухолей (Jaouen, 2003).

Металлоцены в нелинейной оптике

Материалы с нелинейными оптическими свойствами (NLO — nonlinear optics) находятся в центре современных программ исследований и развития в области наук о материалах. Они весьма перспективны при создании переключателей, преобразователей оптической частоты и, возможно, оптических систем хранения данных, т. е. устройств, предназначенных для обработки оптических сигналов.

Наиболее современной областью применения таких материалов является задача удвоения частоты лазерного излучения. Исследуются практически все классы веществ — от неорганических кристаллов LiNbO_3 до элементоорганических производных (например, ферроцена) и даже чисто органические молекулы. Металлоорганические NLO-материалы — недавнее прибавление в этом семействе. Их изучение было начато Грином (Green, 1987), который показал, что комплекс *цис*-1-ферроценил-2-(4-нитрофенил)этилен проявляет удивительно высокую гиперполяризуемость первого порядка.

Здесь необходимо дать несколько комментариев о самом эффекте NLO, а также о требованиях к NLO-материалам.

Взаимодействие света с материей приводит к зависящему от времени изменению (поляризации) распределения электронной плотности в молекулах. Индуцированный таким образом дипольный момент затем прибавляется к собственному дипольному моменту соединения μ_0 :

$$\mu = \mu_0 + \alpha E_{\text{лок}} + \beta E_{\text{лок}} E_{\text{лок}} + \gamma E_{\text{лок}} E_{\text{лок}} E_{\text{лок}} + \dots,$$

где $E_{\text{лок}}$ — локальное электрическое поле, действующее на молекулу;

α — линейная поляризуемость, 1-й порядок;

β — квадратичная (первая) гиперполяризуемость, 2-й порядок;

γ — кубическая (вторая) гиперполяризуемость, 3-й порядок.

Параметры α , β , γ и т. д. — тензорные величины. Линейная поляризуемость имеет значение только для слабых полей E , тогда как нелинейные вклады β , γ ... оказывают существенное влияние при более сильных полях, например в случае лазерного излучения. Эффект, сопутствующий удвоению частоты, можно выразить следующим образом:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

$$\mu(t) = \mu_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \beta E_0^2 \cos^2(\omega t) + \dots$$

$$= \mu_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta E_0^2 + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \cos^2(2\omega t) + \dots$$

так как $\cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$

Таким образом, зависящий от величины β терм второго порядка имеет независимую от времени компоненту (оптическая ректификация), а также компоненту с удвоенной частотой (смещение частот). Более высокие члены серии генерируют соответствующие более высокие гармоники (третья гармоника — утроение частоты и т. д.).

Поляризацию можно также рассматривать как примешивание более высоких электронных состояний к основному состоянию. Таким образом, молекулы с **высокой нелинейной поляризуемостью** должны удовлетворять следующим критериям:

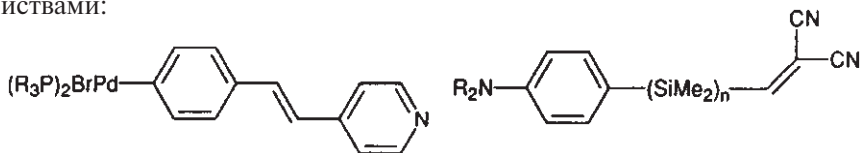
- низколежащие электронные возбужденные состояния, т. е. малая разность между энергиями ВЗМО и НСМО;
- большая сила осциллятора электронного перехода;
- большая разность между дипольными моментами в основном и возбужденном состоянии (на что указывает значительный сольватохромизм);
- отсутствие центра симметрии.

Последний критерий можно объяснить следующим образом: объект, который имеет центр симметрии, не может проявлять векторные свойства. Соответственно, все β -компоненты тензора гиперполяризации должны исчезнуть для центросимметричной точечной группы.

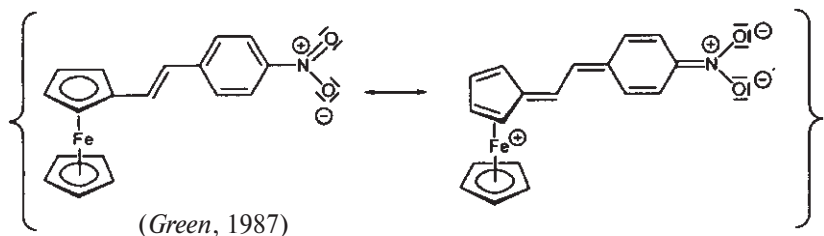
Вышеприведенные критерии позволяют использовать квантовохимические расчеты для предсказания NLO-эффектов (Ratner, 1994). Это, в принципе, позволяет избежать большого объема синтетической работы и сосредоточиться на экспериментах с наиболее перспективными соединениями.

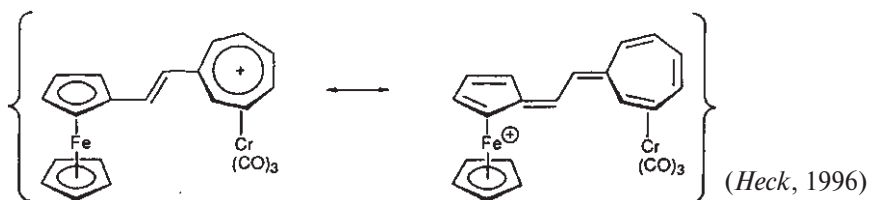
Однако следует вновь подчеркнуть, что нецентросимметричная упаковка в кристалле, совершенно необходима для максимальной генерации второй гармоники (ГВГ). На практике параметры ГВГ можно оценить как в растворе, так и в твердой фазе; подходящие для этого методы рассмотрены Уиттэллом (Whittall, 1998). В качестве стандартного твердого образца часто используется мочеви́на. Для некоторых материалов было показано существование сильного сигнала ГВГ, превышающего сигнал стандарта в 1000 раз. Металлоорганические соединения являются весьма перспективными веществами для высокой нелинейной поляризуемости. Многие соединения этого класса имеют интенсивные полосы переноса заряда металл–лиганд или лиганд–металл в видимом и УФ-спектре. Положение этих полос можно изменять при варьировании структуры лиганда или природы центрального атома. Способность металла действовать в качестве донорного или акцепторного центра может превышать аналогичную способность органических функциональных групп. Введение ненасыщенных фрагментов между донорным и акцепторным центрами также влияет на силу сигнала ГВГ, так как удлинение цепи сопряжения увеличивает разность между дипольными моментами основного и возбужденного состояний.

Ниже приведены формулы типичных металлоорганических молекул с NLO-свойствами:



Цепочка $(\text{SiMe}_2)_n$ позволяет в некоторой степени осуществить σ -делокализацию через одинарные связи Si–Si (с. 144). Наиболее значительные результаты были получены для производных ферроцена. Ферроценовый фрагмент действует в этом случае как донорный компонент, сравнимый с лучшими органическими донорами. В качестве примера ниже приведено одно из наиболее известных производных ферроцена с NLO-свойствами, а также недавно синтезированное родственное соединение:





Биметаллические комплексы Fe/Cr с различными спейсерными (мостиковыми) группами являются на сегодняшний день металлоорганическими соединениями с максимальными значениями β и самой большой активностью ГВГ. Их активность обусловлена большим изменением дипольного момента в лиганде сесквифульвалене при электронном возбуждении.

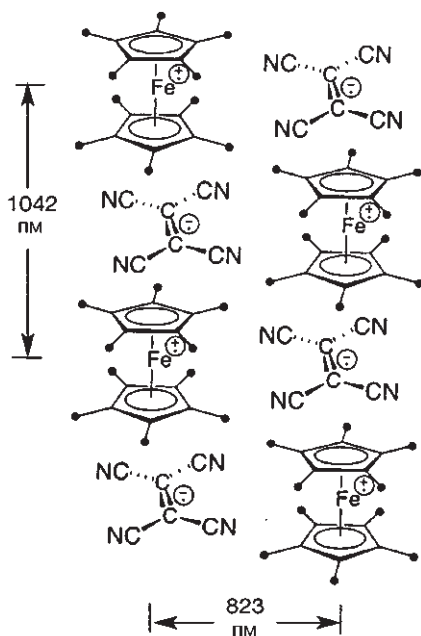


Высокая реакционная способность этого углеводорода делает его фактически непригодным для практического применения, однако он может быть стабилизирован при координации с металлосодержащими фрагментами CrFe и $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Добавление этиленового фрагмента увеличивает NLO-активность за счет увеличения дипольного момента. Кроме того, использование $\text{CH}=\text{CH}$ -мостика приводит к образованию кристаллов биметаллического комплекса с ацентрической пространственной группой. Таким образом, влияние молекулярной структуры на величину ГВГ достаточно хорошо определено, что позволяет осуществлять направленный синтез. Однако это все еще невозможно для эффектов более высокого порядка (генерации третьей и четвертой гармоник). В настоящий момент металлоорганические материалы с нелинейными оптическими свойствами еще не нашли практического применения в фотонике. Требуется дальнейшие исследования в направлении увеличения прозрачности материалов, минимизации потерь за счет рассеяния, увеличения термической стабильности и возможностей для механической обработки и т. д.

Металлоцены как строительные блоки для молекулярных магнитов

Магнетизм — феномен, известный еще с древних времен, — является основой многочисленных устройств, без которых многие технические достижения последнего столетия были бы невозможны. Ранее явление рассматривалось как прерогатива неорганической химии, химических процессов в твердом теле и даже «тяжелой» металлургии, однако в настоящее время понятие магнетизма дополнено концепцией «молекулярного магнита». Такой магнит представляет собой ансамбль органических и/или металлоорганических молекул или ионов, каждый из которых несет один или несколько парамагнитных центров. Конечная цель синтеза состоит в получении материала, в котором внутри- и межмолекулярные магнитные взаимодействия генерировали бы общий ферромагнетизм во всем объеме вещества. С технической точки зрения, достоинствами

этого подхода являются разнообразные «мягкие» методы неорганического и металлоорганического синтеза и растворимость конечных продуктов, что позволяет получать пленки и покрытия из магнитных слоев на поверхности. Регулярно расположенные донорные (D) или акцепторные (A) молекулы, согласно предположениям Макконнелла (McConnell, 1967), должны проявлять ферромагнитные свойства, поскольку цепи ...D⁺A⁻D⁺A⁻ должны обеспечивать спонтанный электронный перенос. На основании этой концепции Миллер и Эпштейн (Miller, Epstein, 1987) использовали декаметилферроцен Cr^{*}₂Fe и тетрацианэтилен ТЦЭ для синтеза первой металлоорганической донорно-акцепторной соли, которая проявляла ферромагнитные свойства при низких температурах:

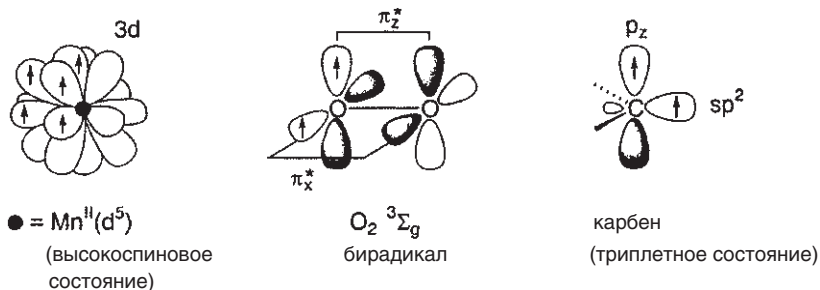


Структура соли-бирадикала [Cr^{*}₂Fe⁺][ТЦЭ⁻] ($S = 1/2$, $S = 1/2$); спонтанная магнетизация происходит при $T < T_k = 4,8$ К. Это означает, что спины строительных блоков D⁺ и A⁻ ферромагнитно связаны внутри слоев ($J = 26$ см⁻¹). Более слабое ферромагнитное взаимодействие существует между слоями.

Замена катиона Cr^{*}₂Fe⁺ на Cr^{*}₂Mn⁺ повышает критическую температуру до $T_k = 8,8$ К. Использование диамагнитного катиона Cr^{*}₂Co⁺ или диамагнитного аниона C₃(CN)₅⁻ гасит ферромагнетизм. Поэтому ясно, что **оба** иона в радикальной соли [Cr^{*}₂Fe⁺][ТЦЭ⁻] ответственны за ферромагнетизм. Электронная конфигурация металлоценового катиона также играет важную роль. Например, радикальная соль [Cr^{*}₂Ni⁺][ТЦЭ⁻] имеет *анти*-ферромагнитные свойства.

Ферромагнетизм — кооперативный эффект, вызванный параллельной ориентацией спинов в образце. Поэтому важно рассматривать межмолекулярное спиновое взаимодействие. В качестве механизма, объясняющего это явление, обсуждались по крайней мере три различные возможности (Kahn, 1991, Miller, 1994).

1. **Корреляция спинов** неспаренных электронов на соседних орбиталях согласно правилу Хунда:



Термин «корреляция спинов» связан с тем, что электроны с одинаковым спином, «избегая» друг друга, находятся на разных орбиталях и испытывают меньшее электростатическое отталкивание, чем электроны с противоположными спинами. Такая «обменная стабилизация» делает предпочтительным высокоспиновое состояние и, следовательно, ферромагнитное связывание.

2. **Параллельная ориентация спинов** неспаренных электронов, которые находятся далеко друг от друга, может происходить за счет цепочки **спин-поляризационных** взаимодействий вдоль каркаса (аналогично механизму спин-спинового взаимодействия в спектроскопии ЯМР).

Предпочтительная спиновая конфигурация в μ -пиримидиновом комплексе такова, что два $V^{\text{IV}}(d^1)$ центра являются ферромагнитно связанными. Соседние металл-лигандные и внутрилигандные σ -связывающие орбитали ортогональны. Более детальный подход требует анализа делокализованных π -МО и возбужденных электронных конфигураций.



3. Магнитное **диполь-дипольное взаимодействие** через пространство двух электронов e_1 и e_2 без перекрыwania орбиталей выражается формулой

$$E = \mu_{e_1} \mu_{e_2} / r^3 - 3(\mu_{e_1} \cdot \mathbf{r})(\mu_{e_2} \cdot \mathbf{r}) / r^5$$

где μ_{e_1}, μ_{e_2} — векторы магнитных моментов электронов e_1 и e_2 ;

\mathbf{r} — радиус-вектор между μ_{e_1} и μ_{e_2} ;

r — расстояние между e_1 и e_2

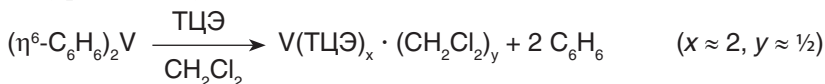
(ср. с анизотропным компонентом электрон-электронного спин-спинового взаимодействия в бирадикалах).

В настоящее время этот вклад лишь изредка используется для объяснения ферромагнитного поведения. Он достаточно мал и поэтому должен приниматься во внимание только при очень низких температурах.

Концепции 1–3 по сути являются методом объяснения *ex post factum*, а не предсказанием магнитных свойств новых материалов. В случае радикальной соли $[\text{Cr}_2^{\text{Fe}^+}][\text{TC}^{\text{--}}]$ интерпретация низкотемпературного ферромагнетизма для нее остается противоречивой. Поэтому при поиске новых молекулярных ферромагнетиков все еще необходимы интуиция и эксперимент.

Одним из таких поисковых экспериментов был переход от η^5 -циклопентадиенильных к η^6 -ареновым сэндвичевым комплексам. Реакция ди(η^6 -бензол)-

ванадия с ТЦЭ дает черный аморфный нерастворимый пирофорный продукт переменного состава, который является ферромагнитным при комнатной температуре (Epstein, 1991):



Указанные выше неблагоприятные свойства пока препятствуют определению структуры этого вещества. Можно предположить, что катионы $\text{V}^{2+}(\text{d}^3)$ образуют мостиковую связь через анионы ТЦЭ[−]. Здесь мы фактически отдаляемся от элементоорганической химии, поскольку связи М—С, вероятно, отсутствуют в продукте $\text{V(ТЦЭ)}_x \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_y$. Тем не менее, это вещество чрезвычайно интересно как первый пример высокотемпературного ферромагнетика, полученного из молекулярного предшественника. Это открытие до сих пор является источником вдохновения и стимулом будущего развития в области молекулярного магнетизма.

15.4.4. Лиганд C_6H_6

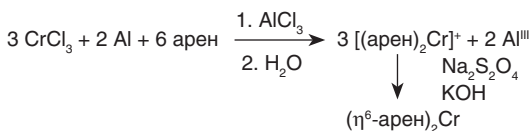
Координацию нейтральных аренов с непереходными элементами (с. 122 и 193) следует отнести к слабым взаимодействиям, достоверно подтвержденным только в твердой фазе. Напротив, переходные металлы образуют большое количество прочных η^6 -комплексов с бензолом и его производными. Еще в 1919 г. Хайн (F. Hein) выделил «хромфенильные соединения» в реакции CrCl_3 с PhMgBr в диэтиловом эфире. Хотя в то время их структура была неизвестна, сейчас выяснено, что это комплексные катионы бис(η^6 -арен)хрома(І). Первый направленный синтез бис(η^6 -бензол)хрома(0) был осуществлен Фишером и Хафнером (E. O. Fischer, W. Hafner) в 1955 г.

15.4.4.1. Бисареновые комплексы металлов

Синтез

1. Синтез по Фишеру—Хафнеру

Это наиболее общий метод синтеза ареновых комплексов.



Набор металлов, с которыми можно осуществить реакцию

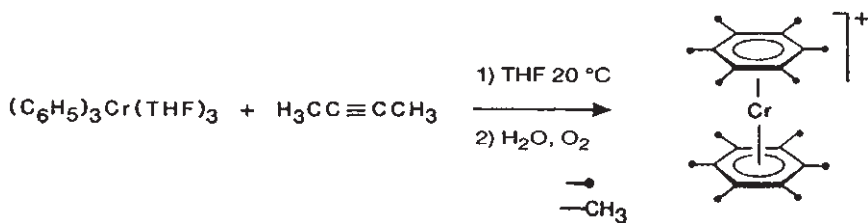
V	Cr	—	Fe	Co	Ni
—	Mo	Tc	Ru	Rh	—
—	W	Re	Os	Ir	—

Ограничения

Арен должен быть устойчив к действию AlCl_3 . К сожалению, многие алкилзамещенные арены изомеризуются под действием AlCl_3 . Ароматические лиганды с заместителями, которые несут свободную электронную пару (например, анилины, фенолы), нельзя использовать, поскольку они образуют с AlCl_3 аддукты кислота Льюиса—основание Льюиса.

2. Циклотримеризация алкинов

Этот метод получения бисареновых комплексов имеет небольшое препаративное значение.



3. Восстановительное комплексообразование

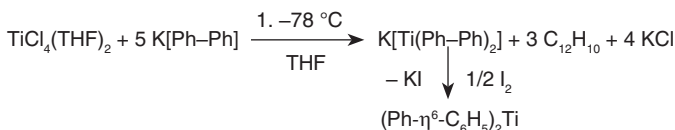
Этот метод особенно удобен для синтеза бисареновых комплексов металлов с такими лигандами, которые легко образуют анион-радикалы (Ellis, 1997):



C_{10}H_8 — нафталин

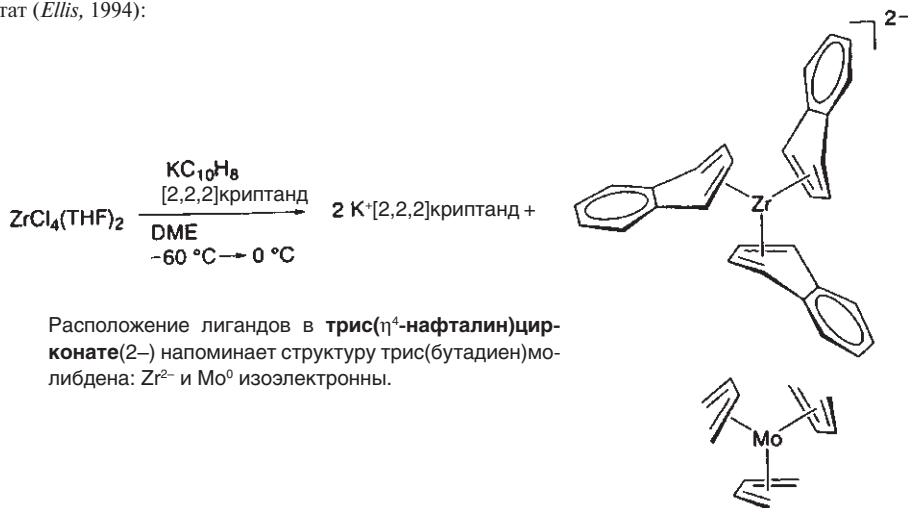
$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \quad n = 3;$
 $\text{M} = \text{V}, \quad n = 4.$

В случае ванадия первоначально образуется анион $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2\text{V}]^-$, который затем при окислении превращается в нейтральный комплекс. Аналогичный метод позволяет получить бис(бифенил)титан:

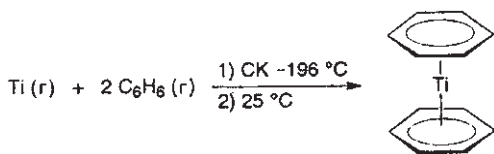


Бисареновые комплексы переходных металлов с полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), как и бисареновый комплекс титана, ранее можно было получить только методом соконденсации.

Восстановительное комплексообразование Zr^{IV} нафталином калия дало неожиданный результат (Ellis, 1994):



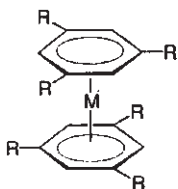
4. Соконденсация (СК) атомов металла с парами лиганда (с. 364)



(Green, 1973)

Техника соконденсации позволяет синтезировать множество простых бисареновых комплексов металлов, которые невозможно получить другим путем. Этот метод можно также рассматривать как инструмент исследования: с его помощью синтезируют небольшие количества целевого нового вещества и определяют его спектральные характеристики, которые затем используют как «отпечатки пальцев» при поиске более продуктивных синтетических методов.

Примеры:

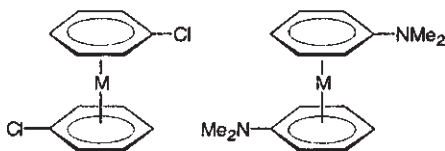


R = H, M = Ti, Nb, Mo

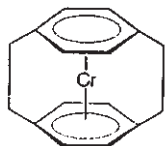
(Green, 1973, 1978)

R = *t*-Bu, M = Ti, Zr, Hf, Sc, Y, Gd,

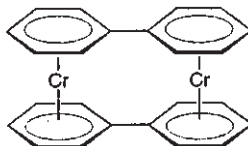
Dy, Ho, Er, Lu (Clove, 1993)



M = Cr, Mo (Skell, 1974)

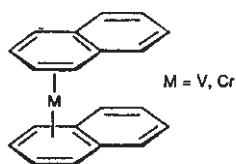


(η^{12} -[2.2]парациклофан)хром(0) — «сжатый» сэндвичевый комплекс; среднее расстояние между двумя кольцами в свободном лиганде (примерно 290 пм) значительно короче соответствующего расстояния в (η^6 -C₆H₆)₂Cr (322 пм) (Elschenbroich, 1978).

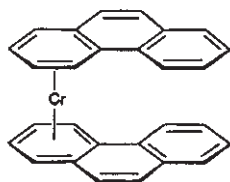


Бис[μ-(η^6 : η^6 -бифенил)]дихром. В растворе катион-радикал этого комплекса имеет нецелочисленную степень окисления хрома — Cr^{1/2+}. Парамагнитный дикатион представляет собой редкий случай металлоорганического триплетного комплекса (Elschenbroich, 1979). В отличие от него родственный катион бис[μ-(η^5 : η^5 -фульвалендиил)диджелезо]²⁺ диамагнитен (с. 456).

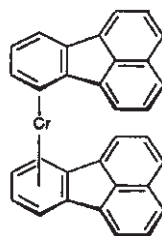
Нейтральные сэндвичевые комплексы полициклических аренов были впервые получены методом СК.



(Timms, 1977)

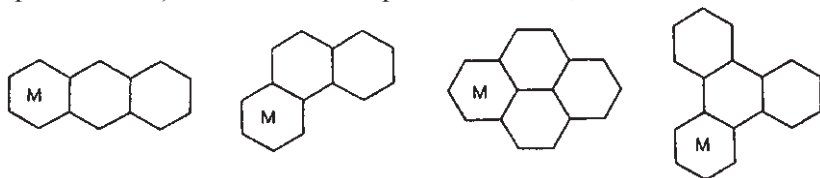


рацемат и мезо-форма



(Elschenbroich, 1998)

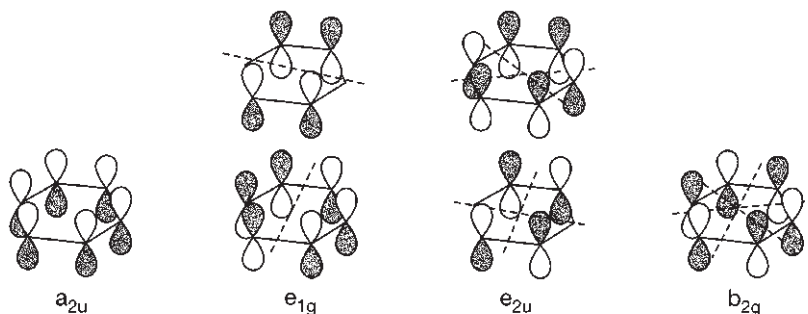
При этом атом металла предпочтительно координируется по кольцу с самым высоким индексом локальной ароматичности, которое наиболее часто имеет структуру Кекуле среди всех канонических резонансных форм. Это всегда терминальное, наименее аннелированное кольцо:



Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) — наиболее часто встречающиеся органические молекулы в межзвездном пространстве: они составляют 17% космического углерода (Henning, 1998). Существует гипотеза, что молекулы ПАУ в межзвездном пространстве могут образовывать комплексы с ионами металлов, например, $[(\eta^6\text{-нафталин})\text{Fe}]^+$. Такой процесс позволяет объяснить необычайно низкую концентрацию некоторых металлов в межзвездном пространстве, а также может играть определенную роль в синтезе органических молекул и в процессах нуклеации атомов металлов в космосе (Chaudret, 1995).

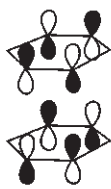
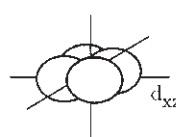

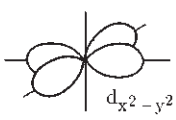
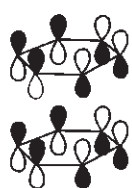
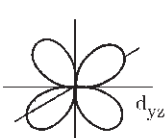


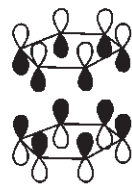
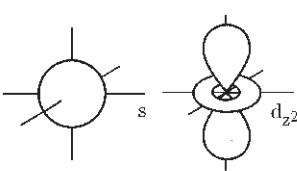

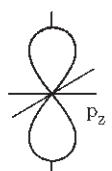
Электронная структура и химическая связь в бисареновых комплексах металлов

Химическая связь в бисареновых комплексах металлов очень похожа на связь $M-Cr$ в металлоценах. Для построения диаграммы молекулярных орбиталей комплекса рассмотрим вначале π -МО лиганда:



→ E

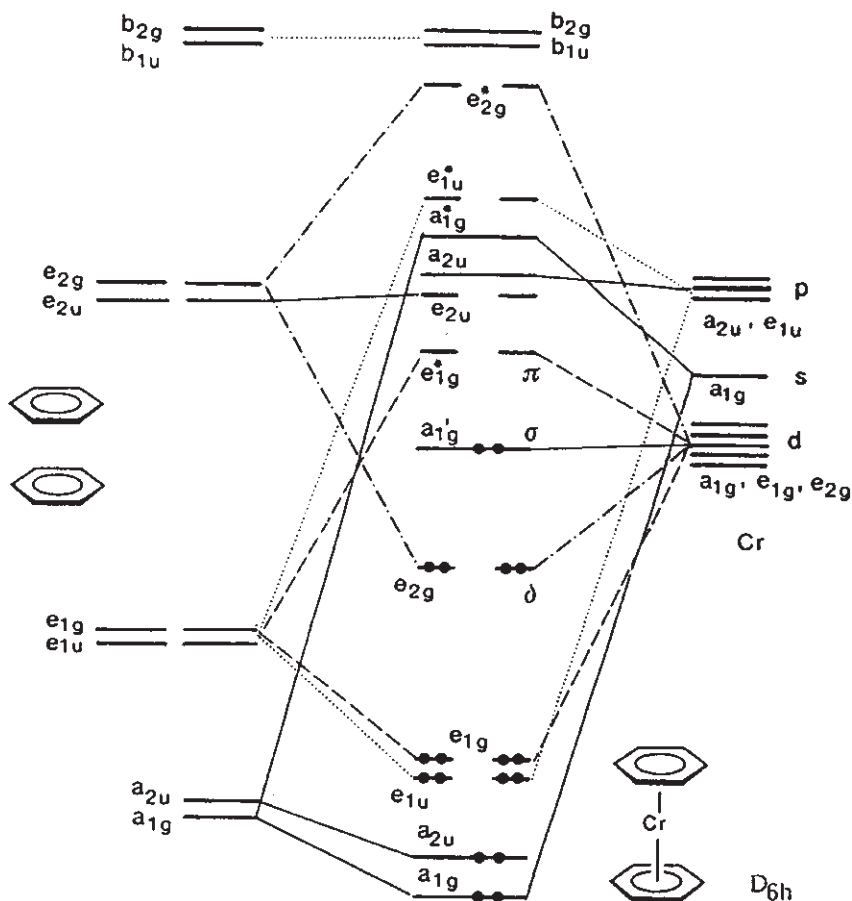
В таблице приведены подходящие по симметрии комбинации орбиталей C_6H_6 и металла:

E ↑	L	M	L	M
δ	 e_{2g}	 d_{xz}	 e_{2g}	 $d_{x^2-y^2}$
π	 e_{1g}	 d_{yz}	 e_{1u}	 p_y
σ	 a_{1g}	 s d_{z^2}	 a_{2u}	 p_z

На качественной диаграмме МО дибензолхрома в заслоненной конформации (D_{6h}) σ -орбитали связей внутри лиганда не показаны.

Эта диаграмма взаимодействия молекулярных орбиталей напоминает аналогичную диаграмму для МО ферроцена. Основным отличием является больший связывающий характер орбиталей e_{2g} . Этому есть две причины:

- исходные взаимодействующие орбитали ближе к друг другу по энергии для пары C_1^0/C_6H_6 по сравнению с парой $Fe^{2+}/C_5H_5^-$;
- степень перекрывания π -орбиталей (симметрии e_{2g}) с орбиталями C_1 ($3d_{xy, x^2-y^2}$) увеличивается с увеличением размера цикла.



Таким образом, обратное δ -донирование $C_nH_n \leftarrow M$ в дибензолхроме сильнее, чем в ферrocене. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, центральный атом металла в дибензолхроме несет частичный положительный заряд (около +0,7), а лиганды, соответственно, — частичный отрицательный заряд (около -0,35). Такое распределение отражает соотношение π -прямого и обратного δ -донирования (Francis, 1987).

Энергия связи $D(Cr-C_6H_6)$ согласно данным термодимических измерений имеет величину порядка **170 кДж/моль** на одно кольцо (Skinner, 1985), что ниже аналогичной величины для **ферrocена (260 кДж/моль)** (Armentrout, 1995).

Новые термодимические измерения и квантовохимические расчеты дают интересный взгляд на величины энергий связи M -арен (Marks, 1996). С увеличением атомного номера энергия связи M -арен увеличивается вниз по группе и уменьшается вдоль периода таблицы Менделеева. Таким образом, энергия связи выше для металлов с большим атомным радиусом. Это можно объяснить увеличением эффективности перекрывания и уменьшением взаимного отталкивания лигандов с увеличением радиуса центрального атома.

Сложности с нарушением теоремы Купманса для металлоценов (с. 449) не наблюдаются для бисареновых комплексов металлов благодаря значительной

энергетической разнице между орбиталями a_{1g} и e_{2g} . Поэтому нейтральные комплексы $(арен)_2M$ и катионы $[(арен)_2M]^+$ имеют одинаковую последовательность граничных орбиталей, а их магнитные свойства и параметры спектров ЭПР не имеют никаких аномалий.

Магнитные свойства бисареновых комплексов металлов

	Число неспаренных электронов	Σ ВЭ	Магнитный момент (в магнетонах Бора)	
			Значение, определяемое только спином	Экспериментальное значение
$(C_6H_6)_2Ti$	0	16	0	0
$(C_6H_6)_2V$	1	17	1.73	1.68±0.08
$[(C_6H_6)_2V]^-$	0	18	0	0
$[(C_6Me_6)_2V]^+$	2	16	2.83	2.80±0.07
$(C_6H_6)_2Cr$	0	18	0	0
$(C_6H_6)_2Mo$	0	18	0	0
$[(C_6H_6)_2Cr]^+$	1	17	1.73	1.77
$[(C_6Me_6)_2Fe]^{2+}$	0	18	0	0
$[(C_6Me_6)_2Fe]^+$	1	19	1.73	1.89
$(C_6Me_6)_2Fe$	2	20	2.83	3.08
$[(C_6Me_6)_2Co]^{2+}$	1	19	1.73	1.73±0.05
$[(C_6Me_6)_2Co]^+$	2	20	2.83	2.95±0.08
$(C_6Me_6)_2Co$	1	21	1.73	1.86
$[(C_6Me_6)_2Ni]^{2+}$	2	20	2.83	3.00±0.09

Некоторые другие свойства бисареновых комплексов металлов

Комплекс	Цвет	Т.пл., °C	Примечания
$(C_6H_6)_2Ti$	красный	—	Чувствителен к воздуху; автокаталитическое разложение при 80 °C в ароматических растворителях
$(C_6H_6)_2V$	черные кристаллы, красный раствор	227	Очень чувствителен к воздуху, парамагнитен, восстанавливается в $[(C_6H_6)_2V]^-$
$(C_6H_6)_2Nb$	фиолетовый	—	Очень чувствителен к воздуху, парамагнитен, разлагается при температуре около 90 °C
$(C_6H_6)_2Cr$	коричневый	284	Очень чувствителен к воздуху, катион $[(C_6H_6)_2Cr]^+$ стабилен на воздухе, $E^\circ = -0.69$ В в ДМЭ относительно НКЭ
$(C_6H_6)_2Mo$	зеленый	115	Чувствителен к воздуху
$(C_6H_6)_2W$	желто-зеленый	160	Менее чувствителен к воздуху, чем $(C_6H_6)_2Mo$
$[(C_6Me_6)_2Mn]^+$	бледно-розовый	—	Диамагнитен
$[(C_6Me_6)_2Fe]^{2+}$	оранжевый	—	Стабилен, восстанавливается до фиолетового $[(C_6Me_6)_2Fe]^+$ и затем до черного, парамагнитного, крайне чувствительного к воздуху $(C_6Me_6)_2Fe^0$
$[(C_6Me_6)_2Ru]^{2+}$	бесцветный	—	Устойчив на воздухе, диамагнитен, восстанавливается до оранжевого, диамагнитного $(\eta^6-C_6Me_6)Ru(\eta^4-C_6Me_6)$
$[(C_6Me_6)_2Co]^+$	желтый	—	Парамагнитен, восстанавливается до чувствительного к воздуху $(C_6Me_6)_2Co^0$

Реакции

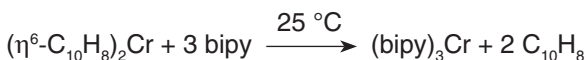
Окисление

Все нейтральные бисареновые комплексы металлов с углеводородными лигандами **неустойчивы на воздухе**. Эта чувствительность к окислению уменьшается при замещении атомов водорода кольца на электроноакцепторные группы. Например, $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2\text{Cr}$ стабилен на воздухе.

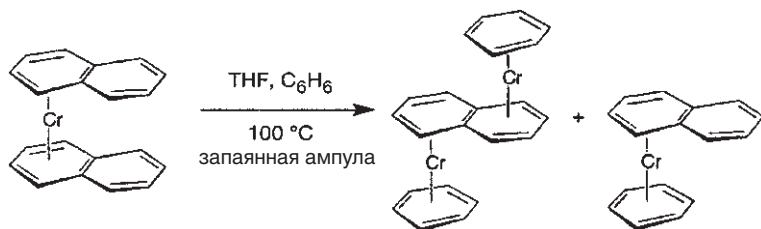
Обмен лигандов

Дибензолхром(0) **кинетически инертен**. Обмен лигандов происходит только в присутствии кислот Льюиса, таких как AlCl_3 . Однако эта реакция не подходит для синтеза многих функционально-замещенных производных (см. ограничения синтеза по Фишеру—Гафнеру).

Комплексы с конденсированными аценами весьма **лабильны**:



Этот «нафталиновый эффект» (Kündig, 1985) можно объяснить так же, как и «индентильный эффект» (с. 457): интермедиат реакции замещения $(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{bipy})\text{Cr}$ стабилизирован благодаря образованию ароматического бензольного кольца в η^4 -координированном нафталиновом лиганде. Лабильность $(\text{C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Cr}$ позволяет синтезировать смешанные бензол-нафталиновые биядерные комплексы (Lagowski, 1987):

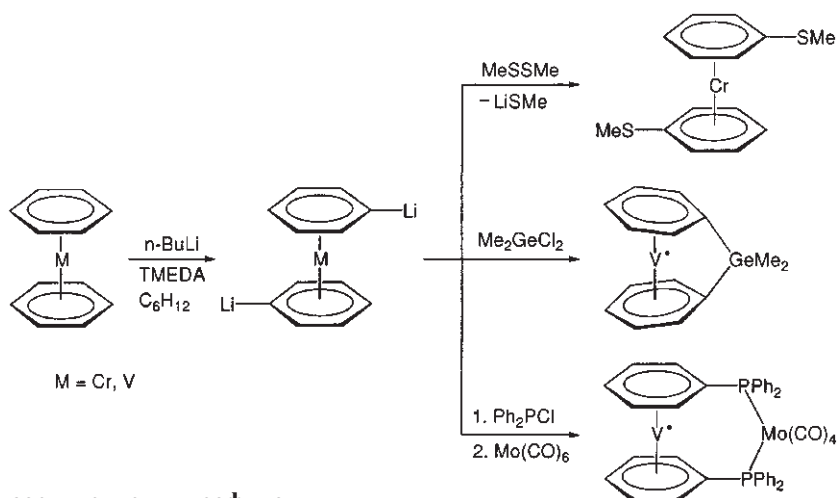


Электрофильное ароматическое замещение

В отличие от некоторых металлоценов бисареновые комплексы металлов не вступают в такие реакции, поскольку атакующий электрофил окисляет атом металла, а образовавшиеся катионные комплексы устойчивы к действию электрофилов.

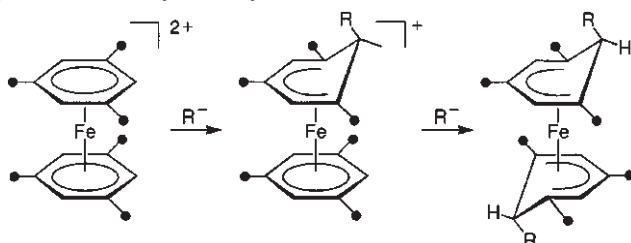
Металлирование

Обмен водорода на металл происходит при действии $n\text{-BuLi}$ в присутствии TMEDA, причем π -координированный бензол металлируется легче, чем свободный. При этом, однако, часто получается смесь литированных продуктов. Эта реакция открывает путь к получению замещенных бисареновых комплексов металлов. *Примеры:*

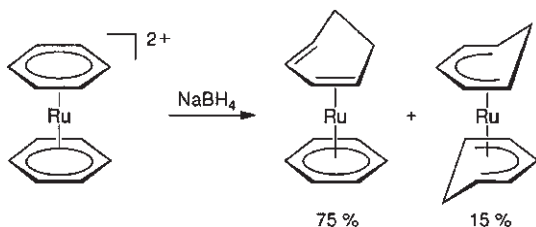


Присоединение нуклеофилов

Катионные бисареновые комплексы металлов легко присоединяют нуклеофилы к ароматическому кольцу:



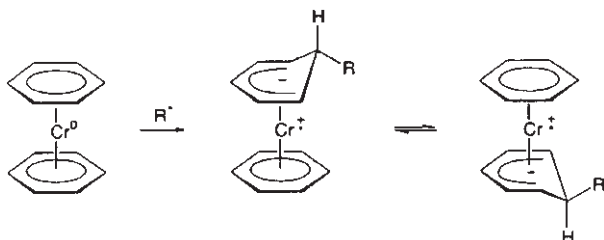
Присоединение второго нуклеофила R^- к комплексу железа происходит в соответствии с первым правилом ДГМ (с. 413). С другой стороны, аналогичный рутениевый комплекс образует два изомерных продукта:



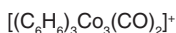
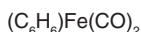
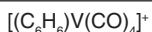
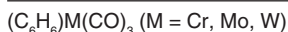
Эту разницу можно объяснить термодинамической стабильностью продуктов — для более благородного металла рутения предпочтительна степень окисления M^0 .

Присоединение радикалов

Дибензолхром захватывает радикал R^\bullet с образованием парамагнитного $(\eta^6\text{-бензол})(\eta^5\text{-циклогексадиенил})\text{хрома(I)}$. Данные спектроскопии ЭПР показывают, что группа R участвует во внутримолекулярном обмене между кольцами (Samuel, 1998):

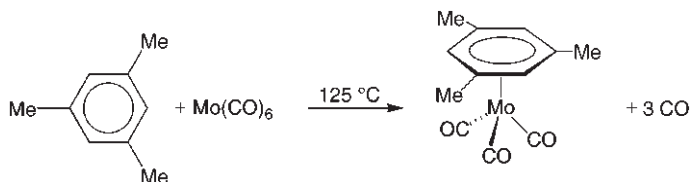


15.4.4.2. Ареновые комплексы карбониллов металлов



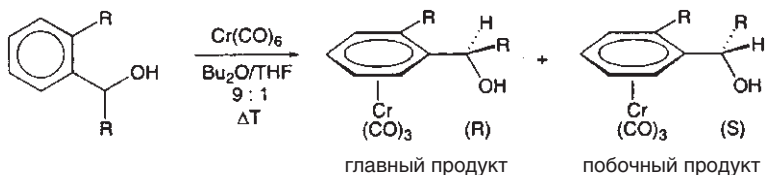
Синтез

1. Карбонил металла + арен (замещение карбонильных лигандов)



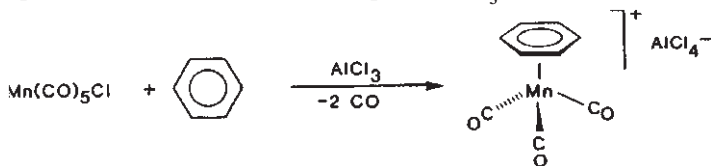
Замещение CO останавливается на стадии комплекса (арен) $\text{M}(\text{CO})_3$.

1,2- или 1,3-гетерозамещенные арены образуют хиральные комплексы (арен) $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Если хирален исходный арен, образуются диастереомерные комплексы, которые в благоприятных случаях можно разделить (Brocard, 1989):

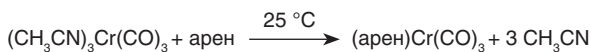
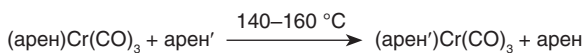


Диастереоселективность возрастает, если проводить реакцию в условиях кинетического контроля. При комнатной температуре это возможно с использованием более реакционноспособного комплекса $(\eta^6\text{-нафталин})\text{Cr}(\text{CO})_3$ вместо $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

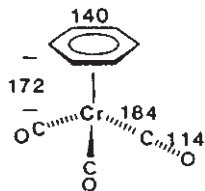
2. Карбонил-галогенид металла + арен + AlCl_3



3. Обмен лигандов (замещение аренов)

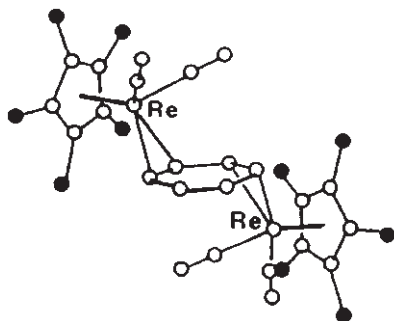


Структурные особенности

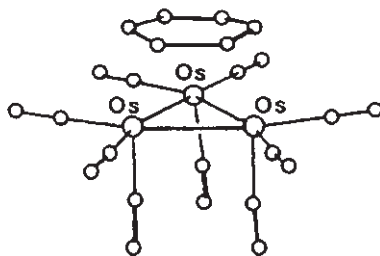


η^6 -Бензол(трикарбонил)хром – классический комплекс с геометрией «стула для пианино» – не имеет структурных аномалий. Фрагмент $\text{Cr}(\text{CO})_3$ и арен расположены друг относительно друга в заторможенной конформации, симметрия бензольного кольца не искажена (Dahl, 1965) (для сравнения: $d(\text{C}-\text{O})_{\text{свободный}} = 113\text{ пм}$).

Для карбонильных комплексов известны также примеры связывания с бензолом, отличные от обычного η^6 -типа:



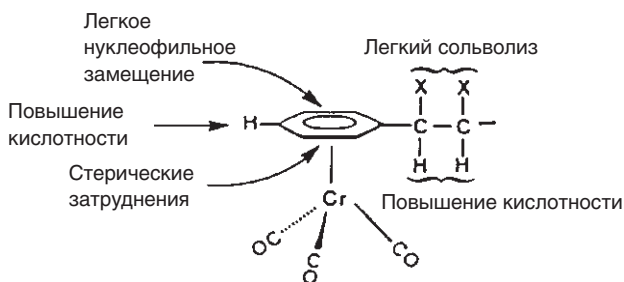
$(\mu_2-\eta^2:\eta^2-\text{C}_6\text{H}_6)[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2$: Этот комплекс получают облучением раствора $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ в бензоле (Orpen, 1985). Для него наблюдается значительное альтернирование длин связей $\text{C}-\text{C}$ в бензольном кольце.



$\mu_3-(\eta^2:\eta^2:\eta^2-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Os}_3(\text{CO})_9$: В этом случае бензол координирован с «поверхностью» металла (Johnson, Lewis, 1985); координированные связи $\text{C}-\text{C}$ короче, чем свободные. Строение комплекса напоминает связанный бензол на поверхности металлического родия (Samorjai, 1988).

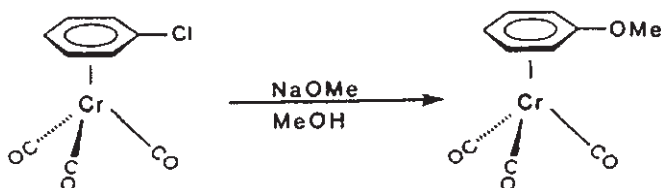
Реакции ареновых комплексов карбониллов металлов

Координация фрагмента $\text{Cr}(\text{CO})_3$ с ареном изменяет реакционную способность последнего в нескольких аспектах (Semmelhack, 1976):

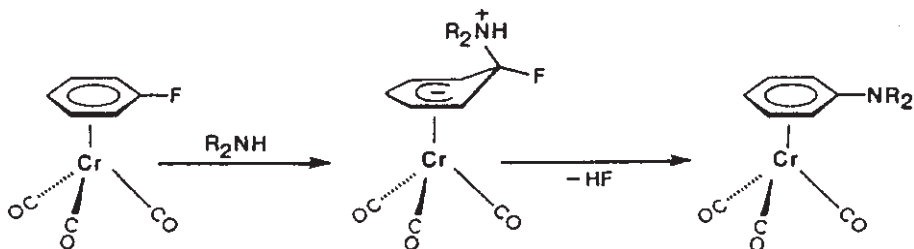


Электрофильное замещение также возможно, но реакционная способность комплекса ниже, чем у свободного арена. Это можно объяснить акцепторным эффектом фрагмента $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

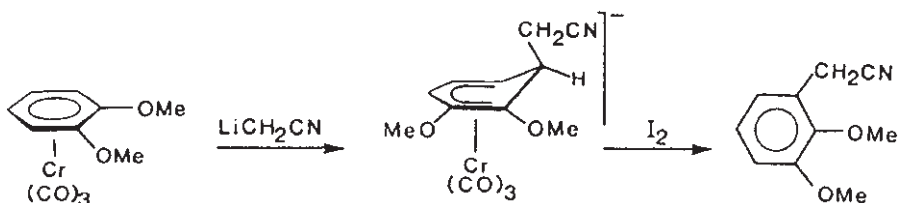
Нуклеофильное замещение протекает значительно легче:



Скорость этой реакции для $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_3$ близка к скорости в случае *m*-нитрохлорбензола. Согласно кинетическим данным реакция протекает через интермедиат с η^5 -циклогексадиенильным кольцом. Лимитирующей стадией является *эндо*-отщепление галогенид-иона.

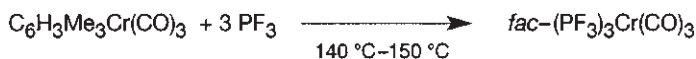


Большое препаративное значение имеет реакция между замещенным ареном-хромтрикарбонилем и карбанионами:

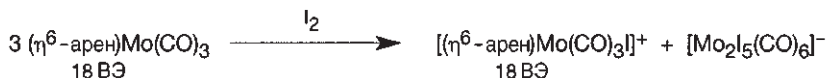


Нуклеофильная атака осуществляется со свободной стороны аренового лиганда (*экзо*). В некоторых случаях были выделены промежуточные циклогексадиенильные комплексы (*Semmelhack*, 1981).

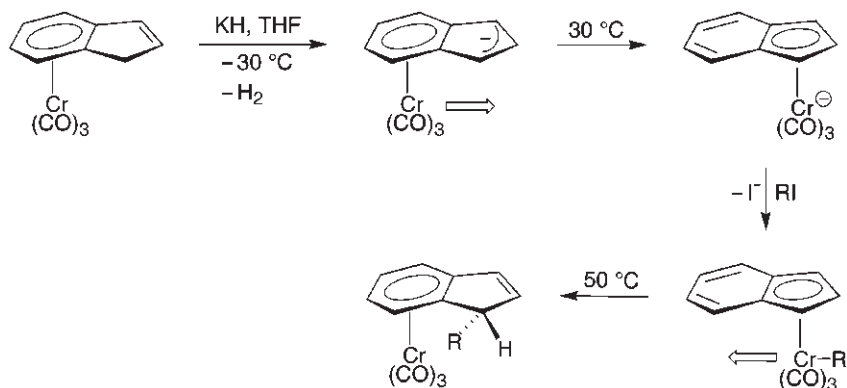
Атака σ -донорных/ π -акцепторных нуклеофилов может вызвать замещение η^6 -аренового лиганда:



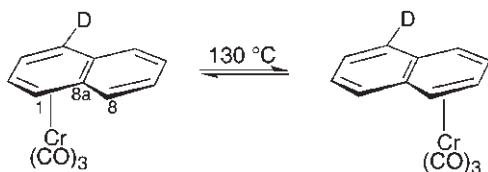
Окисление арен-карбонильных комплексов с 18 ВЭ не приводит к стабильным 17-ВЭ катион-радикалам в отличие от бисареновых производных металлов. Реакция (арен)молибден-трикарбонила с иодом приводит к окислению до Mo^{II} и образованию необычного противоиона (*Calderazzo*, 1986):



Интересное явление — **гаптотропный сдвиг** $\eta^6 \rightleftharpoons \eta^5$ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -фрагментов в бензоциклопентадиенах под действием основания. Этот процесс можно проиллюстрировать на примере комплекса с инденом (*Ustynyuk*, 1982, *Ceccon*, 1991):



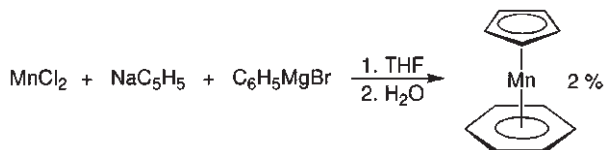
Можно термически индуцировать и вырожденный сдвиг $\eta^6 \rightleftharpoons \eta^6$ в хромтрикарбонильных комплексах нафталина и родственных полиароматических аренх, но при этом требуются более жесткие условия (*Oprunenko*, 1988):



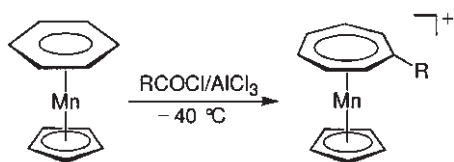
Теоретический анализ (*Hoffmann*, 1983) показал, что такой межкольцевой сдвиг $\text{Cr}(\text{CO})_3$ вдоль нафталинового лиганда протекает не по кратчайшему пути, а через локальный минимум на поверхности потенциальной энергии с координацией металла по η^3 -аллильному типу. Для ряда хромтрикарбонильных комплексов замещенных нафталинов этот результат был подтвержден расчетами DFT (*Oprunenko*, 2009).

15.4.4.4. Бензолциклопентадиенильные комплексы

Комплексы, содержащие одновременно пяти- и шестичленные циклические лиганды, можно получить различными путями:

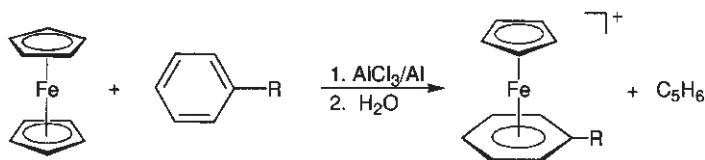


Следует отметить, что основным продуктом этой реакции является комплекс $\text{CpMn}(\eta^6\text{-бифенил})$ (15%), другим побочным — биядерный комплекс $(\text{CpMn})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-бифенил})$ (3%). Аналогичным образом можно получить 17-ВЭ комплекс $\text{CpCr}(\text{C}_6\text{H}_6)$. Одна из интересных реакций $\text{CpMn}(\text{C}_6\text{H}_6)$ — расширение кольца с образованием циклогептатриенильного комплекса (Fischer, 1966):

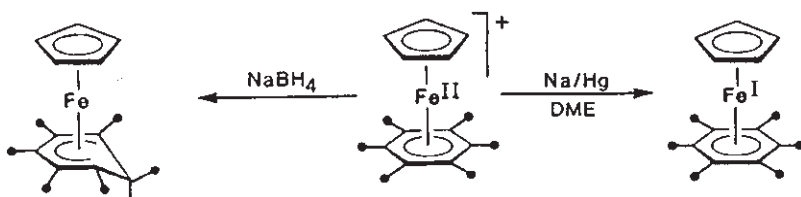


Формально этот процесс заключается во внедрении фрагмента RC^+ в шестичленное кольцо, однако его механизм неясен. Аналогичная реакция осуществима также для $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrCp}$, но невозможна для $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ или свободного бензола.

А.Н. Несмеянов показал, что одно циклопентадиенильное кольцо в ферроцене можно заменить на арен (Nesmeyanow, 1963):

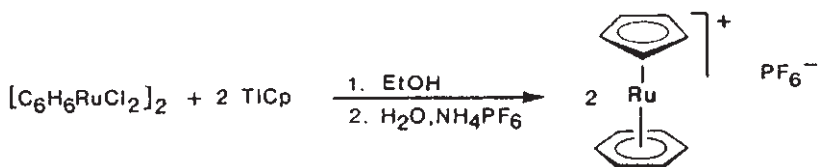


Восстановление таких катионных комплексов $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{R}_6)]^+$ с 18 ВЭ дает стабильные 19-ВЭ радикалы (Astruc, 1983), а нуклеофильное присоединение приводит к нейтральным циклогексадиенильным комплексам:

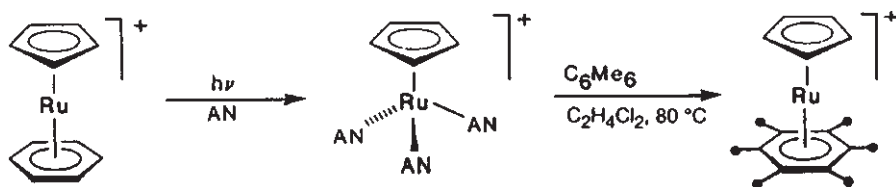


$[\text{CpFe}(\eta\text{-ксилол})]^+$ — удобный реагент для переноса фрагмента $[\text{CpFe}]^+$ на другие молекулы при облучении видимым светом в мягких условиях (*Schumann*, 1984).

Аналогичные катионные ареновые комплексы рутения можно получить из рутеноцена, однако более удобный метод основан на реакции димерного бензол-рутенийдихлорида (*Baird*, 1972):

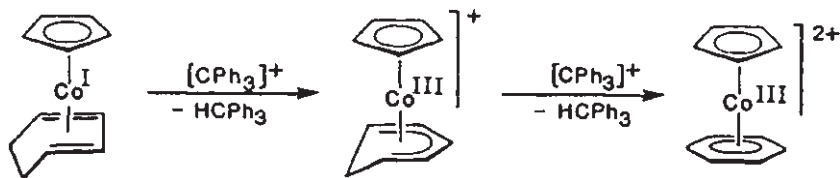


Катион $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ фотоллабилен и при УФ-облучении в ацетонитриле (AN) образует сольваты $[\text{CpRu}(\text{AN})_3]^+$, которые переносят фрагмент $[\text{CpRu}]^+$ на другие арены (см. также с. 465, 517):

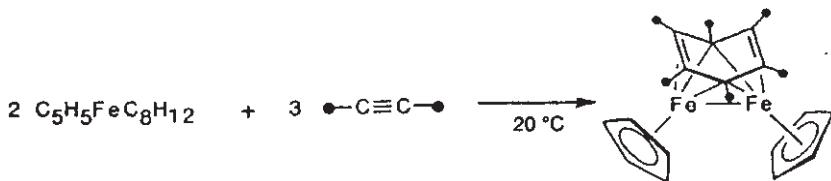


(*Mann*, 1982)

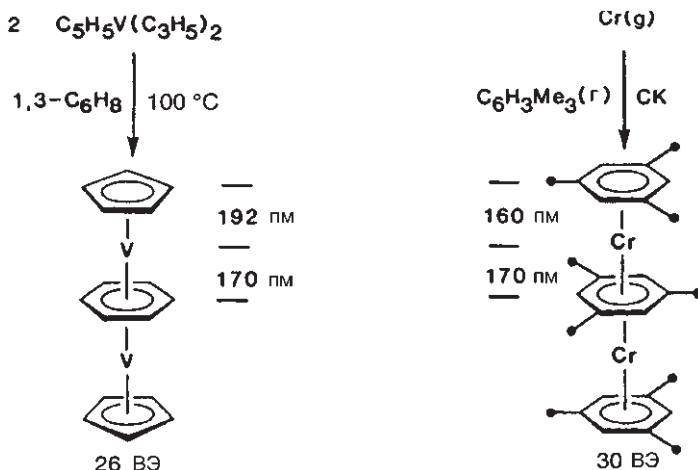
Последовательное отщепление двух гидрид-ионов от циклогексадиенового производного приводит к образованию ареновых комплексов:



Среди смешанных арен-циклопентадиенильных комплексов встречаются примеры с мостиковой координацией арена как в *син*-, так и в *анти*-форме. В приведенном примере *син*-комплекса железа ареновый лиганд образуется в результате тримеризации ацетилена (*Jonas*, 1983):



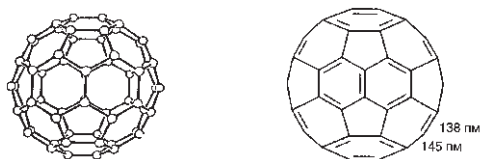
Заслуживает внимания также первый **трехпалубный комплекс** с мостиковым бензольным лигандом (*Jonas*, 1983):



Трехпалубный комплекс, содержащий только ареновые лиганды (1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$) $_3\text{Cr}_2$ был получен соконденсацией паров металла и лиганда (*Lamanna*, 1987). При увеличении количества «палуб» возможно дальнейшее развитие этой области: при частичном окислении или восстановлении такие комплексы могут иметь интересное применение в качестве проводников тока (см. с. 527).

Дополнение 10. Металлоорганическая химия фуллеренов

Пяти- и шестичленные циклы из sp^2 -гибридизованных атомов углерода можно также обнаружить в фуллерене C_{60} . Возникает интересный вопрос о возможности использования его в качестве π -лиганда и образования соответствующих η^5 - и η^6 -комплексов.



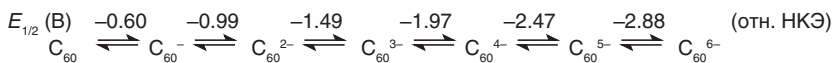
Было обнаружено, что при координации с металлами C_{60} выступает не как циклический π -лиганд, а как электронодефицитный, частично делокализованный, напряженный полиен. Вышедшие фуллерены (C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} , C_{90} ...) ведут себя сходным образом, хотя наиболее полно изучена химия классического C_{60} .

С точки зрения металлоорганической химии фуллерены проявляют весьма разносторонние лигандные свойства. Следует отметить существование трех классов соединений:

- **Фуллериды металлов** $[\text{M}_m]^{m+}[\text{C}_{2n}]^{m-}$ — соли катионов металла и анионов фуллерена (*Rosseinsky*, 1995).
- **Фуллереновые комплексы металлов** L_mMC_{2n} содержат экзодральные (внешние) ковалентные или π -связанные фрагменты L_mM (*Balch*, 1998).
- **Эндодральные металлофуллерены** $\text{M}_m@\text{C}_{2n}$ содержат атомы металла M или миникластеры M_m , заключенные в фуллереновую полость (*Yannoni*, 1993).

Благодаря наличию трехкратно вырожденной слабой антисвязывающей НСМО t_{1u} фуллерен C_{60} может принять до шести дополнительных электронов и образовать фуллерид-анионы. При опти-

мальных экспериментальных условиях все шесть стадий передачи электрона можно обнаружить с помощью циклической вольтамперометрии (Echegoyen, 1992):

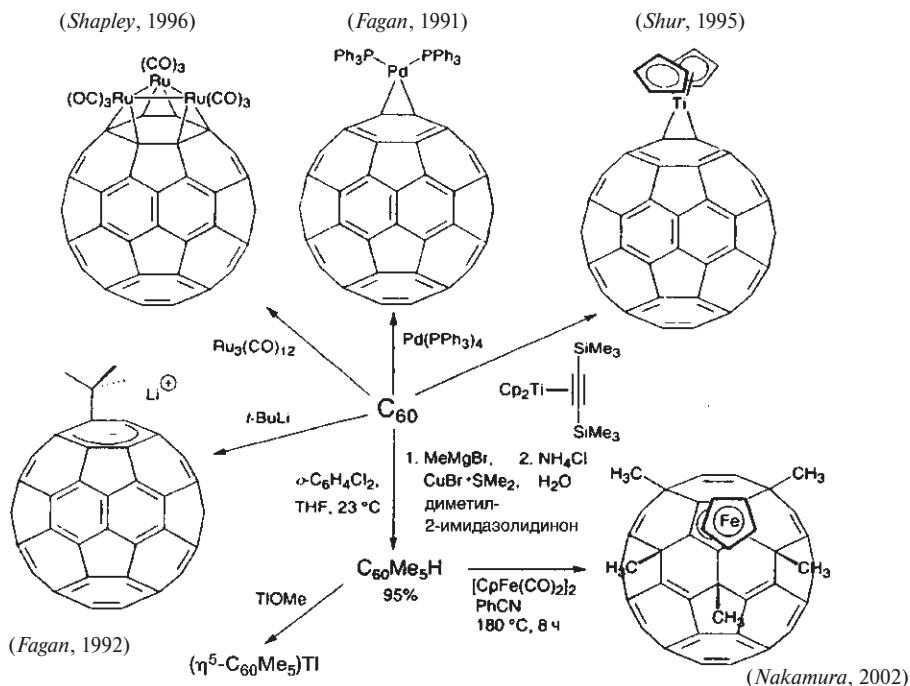


Высокое сродство фуллеренов к электронам, напоминающее поведение бензохинонов, можно объяснить отклонением от sp^2 -гибридизации углеродных атомов в результате изгиба поверхности молекулы. σ -Связи фуллерена можно рассматривать как результат взаимодействия $s^{1-x}p^{2+x/2}$ -орбиталей, тогда как орбитали s^0p^{1-x} участвуют в образовании π -связей, энергия которых снижается вследствие значительного s -характера.

Интерес к электрохимии фуллеренов подогревается открытием допированного калием материала состава K_xC_{60} , обладающего сверхпроводимостью при $T_K < 18 \text{ К}$ (Haddon, 1991); для аналогичных фуллеридов Rb и Tl была достигнута критическая температура $T_K = 45 \text{ К}$.

Некоторые фуллериды были выделены в виде индивидуальных веществ – например, фазы MC_{60} , M_3C_{60} , M_2C_{60} и M_4C_{60} , (M = щелочной металл). Однако синтез индивидуальных веществ затруднен, поскольку размер фуллерид-аниона требует наличия объемистого катиона, такого, например, как в соли $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ni}]^+ [\text{C}_{60}]^-$ (со сложным названием «декаметилникелогений-бакминстерфуллерид»).

В принципе, для фуллерена C_{60} можно нарисовать 12500 резонансных структур. При этом суммарный вклад структур с двойной связью в пятичленном кольце будет очень мал. Длины связей C–C в C_{60} неравноценны (138 и 145 пм), а шестичленные кольца искажены в сторону циклогексатриена, поэтому трудно ожидать η^6 -координации C_{60} , подобной ареновым комплексам металлов. Изгиб поверхности приводит к отклонению орбиталей $\text{C}(p_z)$ от перпендикуляра к циклу и соответственно к ухудшению перекрывания с d -орбиталями переходного металла. Поэтому известные многочисленные **экзоэдральные (внешние) комплексы металлов с фуллеренами** являются по своей природе η^2 -алкеновыми комплексами. Более того, координация всегда происходит по двойной связи C=C, которая лежит на пересечении двух шестичленных колец. Такое поведение можно продемонстрировать на следующих примерах:



Поскольку сопряжение в каркасе C_{60} незначительно, возможно многократное присоединение металла. В аддукте $\text{C}_{60}[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]_6$ взаимное расположение групп $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2$ представляет собой октаэдр. Наоборот, фрагменты $\text{Ru}(\text{CO})_3$ в комплексе $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-}\text{C}_{60})$ располагаются по сосед-

ству друг с другом как в кластере. Альтернирование C,C-связей значительно уменьшается при координации C_{60} с $Ru_3(CO)_9$; отличие длин в 143 и 146 пм вряд ли можно назвать значительным. Удлинение C,C-связи (до 151 пм) в комплексе $Cr_2Ti(\eta^2-C_{60})$ является исключительным и позволяет приписать этой молекуле титанациклопропановую структуру.

Кроме этих примеров π -комплексобразования фуллерен C_{60} также может образовывать **аддукты с σ -связью**. Так, C_{60} подвергается нуклеофильной атаке литийорганическими соединениями и реагентами Гриньяра, причем возможно моно- и многократное карболитирование или карбомагнирование, которое открывает путь к органическим производным C_{60} (Green, 1996). Пентаметилирование C_{60} медьорганическим реагентом приводит к пентаметилмоногидро[60]фуллерену $C_{60}Me_5H$. Депротонирование этого соединения дает лиганд, который является комбинацией циклопентадиенильного фрагмента и каркаса C_{60} (Nakamura, 2000). Поскольку фрагмент C_5 в этом анионе не вступает в сопряжение с остальной поверхностью фуллерена и планарен, он легко образует комплексы с железом подобные ферроцену.

В настоящее время фуллерены производят с помощью электрической дуги (Krätschmer, 1990). Если графитовые электроды допированы, то компоненты внесенного материала удерживаются в полости фуллерена. Таким образом было получено большое число **эндоэдральных металлофуллеренов $M_m@C_{2n}$** , хотя и с низким выходом (Yannoni, 1993). Были внедрены металлы первых трех групп Периодической системы элементов, а также лантаноиды. Двухвалентные металлы в основном образуют металлофуллерены состава $M@C_{60}$ ($M = Ca, Sr, Sm, Eu, Yb$). Трехвалентные металлы обычно включаются в большие по размеру фуллерены с образованием $M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$). Также могут быть включены многоатомные фрагменты ($La_2@C_{80}$, $Sc_3@C_{82}$) и небольшие кластеры, содержащие и атом неметалла, например $Sc_3N@C_{80}$.

Интерес к эндоэдральным металлофуллеренам (металлэндофуллеренам) обусловлен вопросом о степени окисления и локализации металла. Степень окисления можно определить с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектров ЭПР. Например, соединение $La@C_{82}$ описывается как внутренняя ионная пара $La^{3+}C_{82}^{3-}$. Спектр ЭПР этого комплекса соответствует спину $S = 1/2$, из чего можно заключить, что орбитали НСМО C_{82} являются невырожденными. Несомненное доказательство того, что металл находится внутри полости фуллерена, было получено из данных синхротронной порошковой рентгеновской дифракции для $Y@C_{82}$. Дифракционная картина показывает, что ион Y^{3+} связан в основном с внутренней стенкой полости (Shinohara, 1995). Для металлофуллерена $Sc_3N@C_{80}$ был проведен рентгеноструктурный анализ кристалла, который показал, что планарный тригональный кластер Sc_3N^{6+} заключен в анион C_{80}^{6-} высокой икосаэдрической симметрии (Stevenson, 1999). Возможно, фрагмент Sc_3N выступает в роли темплаты при образовании необычного фуллерена C_{80} . На сегодняшний день еще не придумано возможных областей практического применения металлоэндофуллеренов, что отчасти объясняется трудностями получения значительных количеств материала для тестирования. Но фантазии исследователей нет предела.

.....

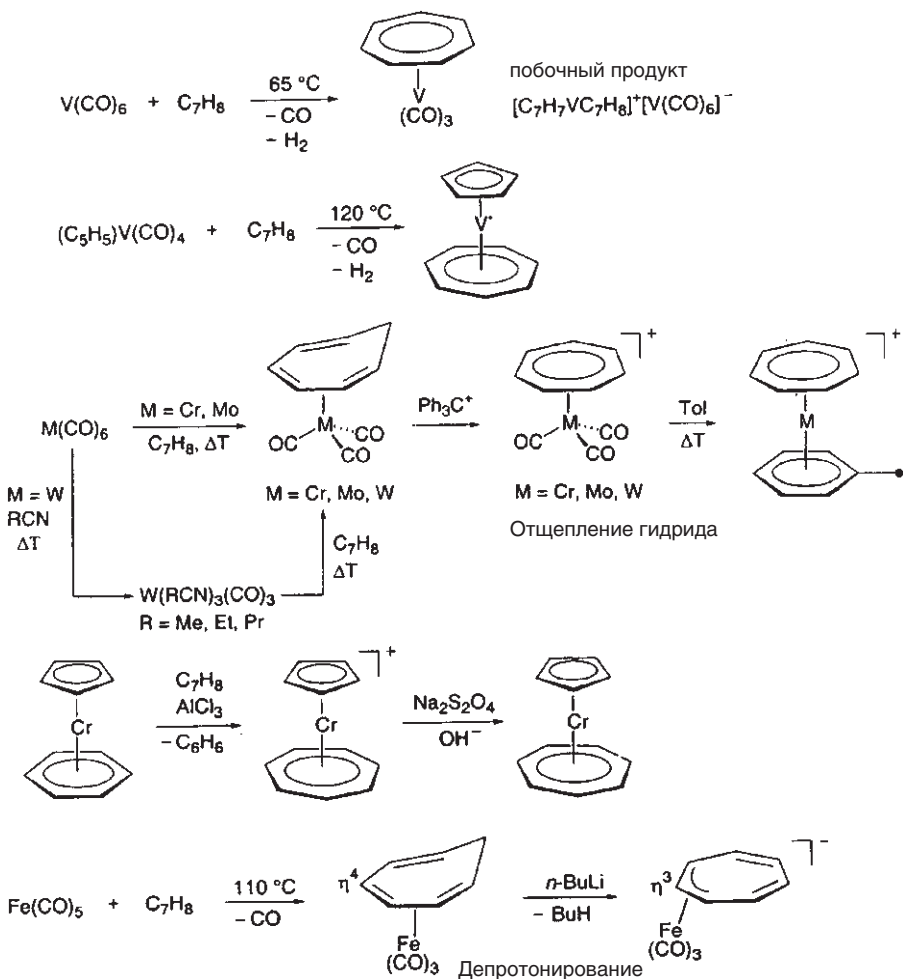
15.4.5. Лиганд C_7H_7

Мы продолжаем рассматривать серию изоэлектронных π -лигандов $C_5H_5^-$, C_6H_6 , $C_7H_7^+$. Следует отметить, что формальный положительный заряд не означает, что в комплексах $\eta^7-C_7H_7$ обязательно обнаруживаются свойства тропилий-катиона. Поскольку циклогептатриенильные (C_7H_7) и циклогептатриеновые (C_7H_8) комплексы легко взаимопревращаются, мы будем рассматривать соединения этих двух классов вместе.

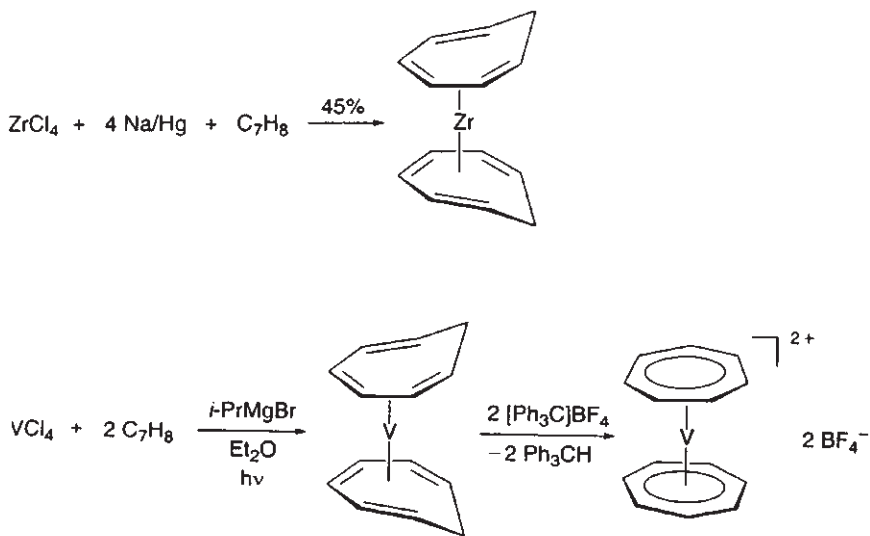
В целом, можно сказать, что полное использование координационных способностей семичленного кольца (т.е. образование комплексов $\eta^7-C_7H_7$ и $\eta^6-C_7H_8$) наблюдается для ранних переходных металлов (группы 4, 5, 6) (Green, 1995). Наоборот, поздние переходные металлы имеют тенденцию координировать только часть π -лиганда ($\eta^3-C_7H_7$ и $\eta^4-C_7H_8$). В последнем случае часто наблюдаются гаптотропные перегруппировки. Производные $\eta^7-C_7H_7$ и $\eta^6-C_7H_8$ в основном представляют собой комплексы смешанного типа.

Лиганд C_7H_7 $C_7H_7MC_5H_5$ (M = Ti, V, Cr, Mo, W, Co) $[C_7H_7MC_5H_5]^+$ (M = V, Cr, Mn) $[(C_7H_7)_2V]^{2+}$ $[C_7H_7MoC_6H_6]^+$ $C_7H_7M(CO)_3$ (M = V, Mn, Re, Co) $C_7H_7Re(CO)_4$ $[C_7H_7Fe(CO)_3]^-$ $[C_7H_7M(CO)_3]^+$ (M = Cr, Mo, W, Fe)**Лиганд C_7H_8** $(C_7H_8)_2M$ (M = Zr, Mo) $(C_7H_8)M(C_5H_5)$ (M = Co, Rh) $(C_7H_8)M(CO)_3$ (M = Cr, Mo, W, Fe, Ru) $(\mu-C_7H_8)[Fe(CO)_3]_2$

«Гаптность», т. е. количество координированных углеродных атомов, можно определить из правила 18 ВЭ.

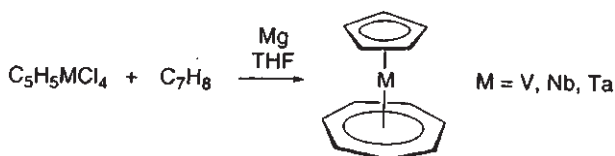
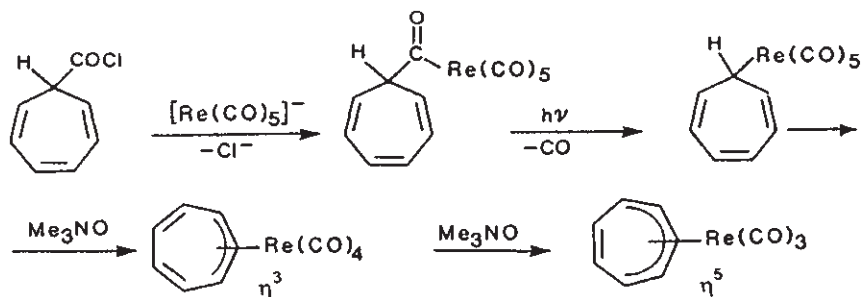
Синтез**1. Замещение и последующие реакции**

2. Восстановительное комплексообразование

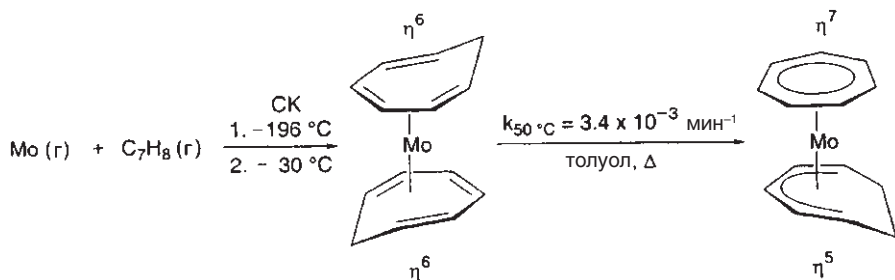


Отщепление гидрида

(Müller, 1972)

3. Фотохимические или химически индуцированные σ/π -перегруппировкиОблучение $\text{C}_7\text{H}_7(\text{CO})\text{Mn}(\text{CO})_5$ при -68°C напрямую дает $(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3$.

4. Сокоонденсация паров металла и лиганда (СК)



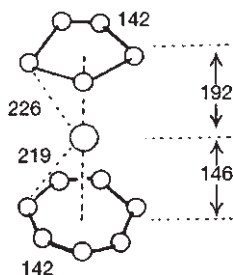
Симметричный комплекс ди(η^6 -циклогептатриен)Мо можно выделить при низкой температуре, однако при нагревании происходит внутримолекулярный Н-сдвиг, который приводит к образованию соединения (η^7 -циклогептатриенил)(η^5 -циклогептадиенил)Мо (Green, 1984). Аналогичный процесс предполагается и при парофазном синтезе сходных комплексов Ti, Zr, Hf, V, Cr и W.

Структура и характер связи

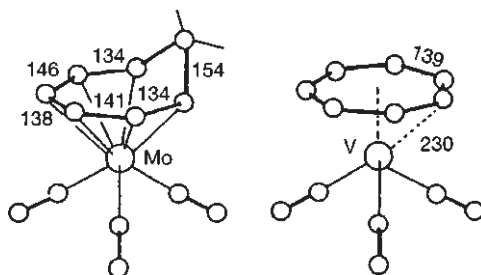
Что касается координационной химии циклогептатриена C_7H_8 , то его можно рассматривать как «открытый арен». Поэтому сходство между C_7H_8 и C_6H_6 напоминает соответствующее сходство между C_6H_7^- и C_5H_5^- (ср. «открытые металлоцены», с. 411). Отсутствие одной С—С-связи в π -периметре дестабилизирует связывающие π -орбитали между соответствующими атомами углерода и стабилизирует антисвязывающие орбитали. Поэтому в отношении координации металла открытие кольца повышает π -донорные и π -акцепторные свойства лиганда (Green, 1991).

Описание связи ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$)—М аналогично описанию связи ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)—М и ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)—М. Присутствие π -орбиталей симметрии a_1 , e_1 (занятых) и e_2 (свободных) является общим для всех трех ароматических карбоциклов. Комбинация эквивалентных по симметрии орбиталей металла приводит к σ -, π - и δ -связям. Следует помнить, что π -МО становятся более стабильными в ряду C_3H_3^- , C_6H_6 , C_7H_7^+ , поэтому π -акцепторный характер МО e_2 увеличивается с увеличением размера кольца. В соответствии с этим обратное δ -донирование $\text{C}_n\text{H}_n \leftarrow \text{M}(e_2)$ играет небольшую роль в ферроцене, но довольно значительно в дибензолхроме. Основываясь на этой тенденции, можно было ожидать, что обратное δ -донирование $\text{C}_7\text{H}_7 \leftarrow \text{M}(e_2)$ играет доминирующую роль в η^7 -циклогептатриенильных комплексах. Это было подтверждено исследованием электронного строения комплексов ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$) $\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (где М = Ti, Nb, Ta, Mo) с помощью фотоэлектронной спектроскопии (Green, 1994). Ясно, что крайний случай, описываемый формулой ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$) $\text{M}^0(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-)$, нереален, поскольку комбинация донорной и акцепторной компоненты в этих ковалентных соединениях приводит к балансу заряда. Измерение и расчет зарядов и их влияние на реакционную способность является довольно сложной задачей, которая до сих пор не решена однозначно. Здесь отметим только, что дипольный момент комплекса ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$)Cr($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) равен 0,73 Д ($2,44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и направлен отрицательным концом к пятичленному лиганду. Полное разде-

ление зарядов в молекуле $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7^+)\text{M}^0(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-)$ давало бы дипольный момент в 16,3 Д.



Кристаллическая структура $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ показывает, что расстояние V—C практически одинаково для обоих колец. Однако разный размер лигандов приводит к тому, что расстояния от металла до центра циклогептатриенильного кольца заметно короче. Центросимметричное связывание небольшого атома переходного металла с большим кольцом не так предпочтительно, как с меньшим кольцом, из-за ограничения перекрывания орбиталей в первом случае (Lyssenko, 2001).



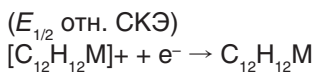
Сравнение структур $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ и $\text{C}_7\text{H}_7\text{V}(\text{CO})_3$. Для триолефинового комплекса характерно значительное экзотклонение некоординированной группы CH_2 , а также альтернирование длин C—C-связей. Тропилиевый комплекс имеет центросимметричную координацию планарного кольца C_7H_7 и равные длины C—C-связей (Dunitz, 1960; Allegra, 1961).

Реакции

Окислительно-восстановительные процессы

Замена комбинации $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$ на $\text{C}_7\text{H}_7 + \text{C}_5\text{H}_5$ приводит к анодному сдвигу потенциала окисления—восстановления пары $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{M}]^{+/0}$:

	$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)$	$(\text{C}_7\text{H}_7)\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)$
Ti		+0.15 В
V	−0.35 В	+0.26 В
Cr	−0.72 В	−0.61 В

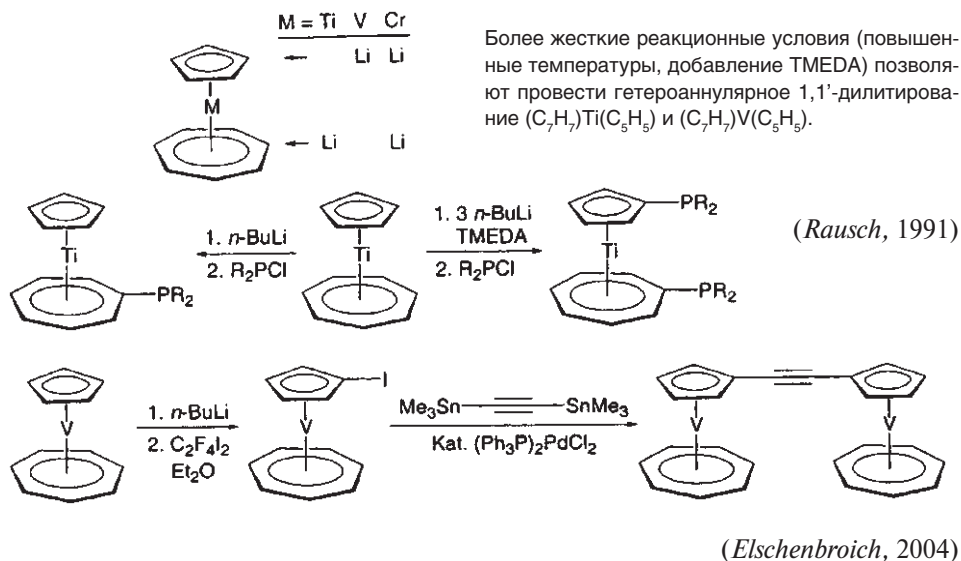


Соответственно $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ лишь незначительно чувствителен к воздуху и с ним удобно работать (ср. $E_{1/2}(\text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}) = +0,40$ В). Восстановление нейтральных комплексов происходит легче в случае комплексов с несимметричной комбинацией лигандов. Поэтому можно получить и структурно охарактеризовать некоторые анионы сэндвичевого типа (редкие соединения в отличие от карбонилметаллатов). *Пример:* $[\text{K}(18\text{-краун-6})]^+[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$.

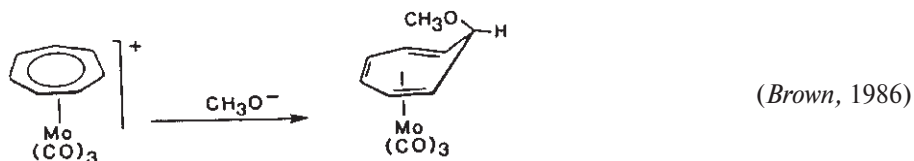
Еще чаще получают аналогичные анион-радикалы в растворе, спектры ЭПР которых дают полезную информацию о характере орбиталей. *Примеры:* $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}^0(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^{\cdot-}$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}$.

Металлирование

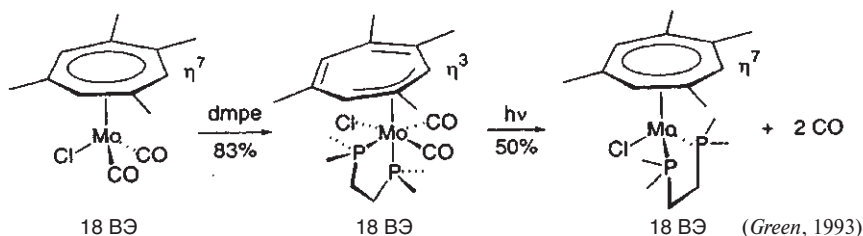
Литирование с использованием *n*-BuLi имеет большую практическую ценность; легкость его протекания возрастает в ряду $M = Cr < V < Ti$ (*De Liefde Meijer*, 1974). Хемоселективность зависит от центрального атома металла. Убедительного объяснения этой тенденции до сих пор не дано.



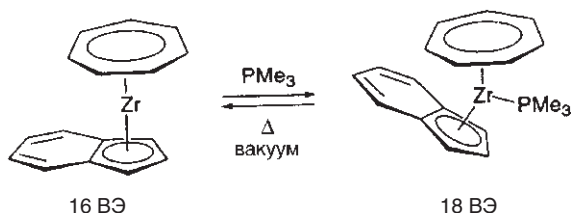
Присоединение нуклеофилов



Эта реакция, возможно, начинается с нуклеофильной атаки по атому металла, за которой следует перегруппировка (*Brown*, 1986). Другие нуклеофилы, например, амины, фосфины и карбонилметаллаты ($[Re(CO)_5]^-$), также образуют аддукты с экзо-структурой. Тогда как атака оснований Льюиса по центральному атому металла 17-ВЭ и 18-ВЭ комплексов требует изменения гаптности ($\eta^7 \rightarrow \eta^5 \rightarrow \eta^3$) лиганда C_7H_7 , комплексы с 16-ВЭ конфигурацией могут образовывать аддукты с сохранением η^7 - C_7H_7 -координации:



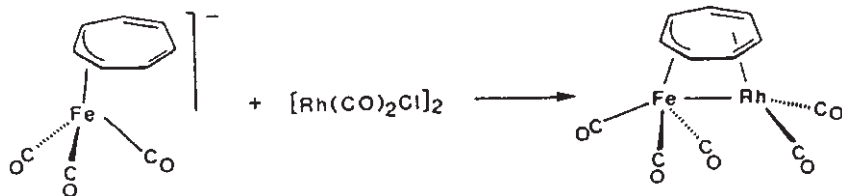
dmpe = 1,2-бис(диметилфосфин)этан



(Green, 1992)

Легкое изменение гаптности циклопентатриенильного лиганда понижает активационный барьер для замещения карбонилов.

Образование биядерных комплексов с мостиковым лигандом



Частично координированные семичленные кольца могут связывать второй переходный металл. Это часто приводит к образованию дополнительной связи металл–металл и динамическому поведению (флуктуации) мостикового лиганда (Takats, 1976).

15.4.6. Лиганд C_8H_8

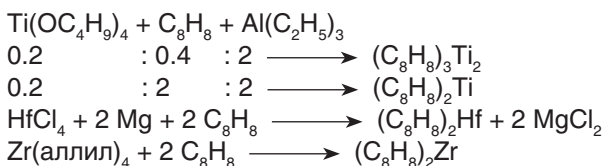
Циклооктатетраен (C_8H_8 , ЦОТ) по богатству типов координации напоминает алкины. Разнообразная химия комплексов ЦОТ определяется следующими свойствами этого лиганда:

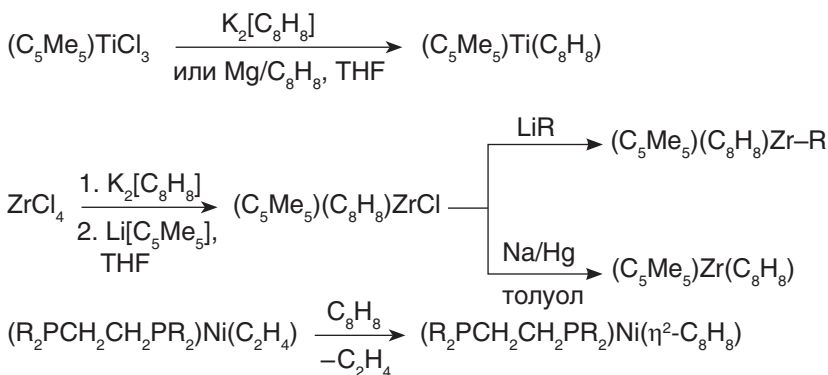
- ЦОТ может координировать металлы как имеющий форму ванны тетраолефин C_8H_8 (8e) или как планарный ароматический анион $C_8H_8^{2-}$ (10e).
- В комплексах возможна различная гаптность η^2 , η^4 , η^6 , η^8 (в биядерных комплексах также η^3 и η^5).
- ЦОТ может быть терминальным или мостиковым лигандом (*син* и *анти*).

Образование симметричных сэндвичевых комплексов $(\eta^8-C_8H_8)_2M$ характерно только для лантаноидов и актиноидов, по-видимому, благодаря участию f-орбиталей (см. разд.17.1).

Комплексы переходных металлов с планарным лигандом C_8H_8

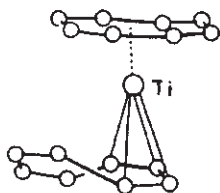
Получение



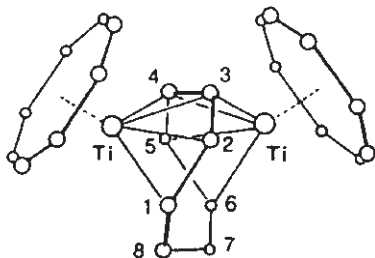


Структура и свойства

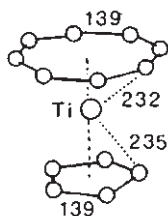
Общей закономерностью для комплексов C_8H_8 с переходными металлами является отсутствие симметричной сэндвичевой структуры $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{M}$ (однако это типично для комплексов с f-элементами: с. 582 и далее). Этому можно дать следующее объяснение. Межлигандное расстояние определяется длиной связи $\text{M}-\text{C}$, что в случае больших по размеру колец C_8H_8 приводит к малому расстоянию между центральным атомом и центром кольца. Таким образом, два центросимметрично связанных кольца C_8H_8 должны испытывать значительное ван-дерваальсово отталкивание. В результате образуются «смещенные» структуры, в которых одно из колец координировано только частично. Подобный аргумент не имеет силы для смешанных комплексов, которые помимо C_8H_8 несут малый π -лиганд, так как в этом случае межлигандное расстояние значительно больше.



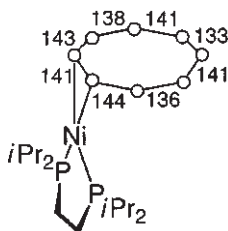
$(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ti}$. Фиолетовые кристаллы, очень чувствительны к действию воздуха. Одно кольцо ЦОТ планарно ($d(\text{C}-\text{C}) = 141$ пм), тогда как другое — искажено и связано по типу бутадиена. В растворе этого комплекса, а также его циркониевых и гафниевого аналогов наблюдается флуктуация структур (ЯМР ^1H), (Wilke, 1966; Girolami, 1991). В случае 16-ВЭ комплекса $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Zr}$ пространства вокруг атома металла достаточно для внедрения еще одного лиганда и заполнения оболочки до 18 ВЭ. Поэтому циркониевый комплекс образует аддукты с THF, NH_3 и изоцианидами $\text{R}-\text{NC}$.



$\mu\text{-}[1\text{-}4\eta:3\text{-}6\eta\text{-C}_8\text{H}_8](\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ti}_2$. Желтые кристаллы, очень чувствительны к действию воздуха, парамагнитны. Одна двойная связь мостикового лиганда остается некоординированной; два атома углерода связаны с **обоими** атомами титана (Dietrich, 1966).



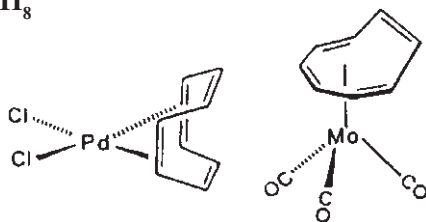
$\text{C}_8\text{H}_8\text{TiC}_8\text{H}_8$. Получают по реакции CrTiCl_2 с $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ в THF в виде зеленых парамагнитных кристаллов. Молекула содержит один неспаренный электрон и имеет centrosymmetрическое связывание пяти- и восьмичленного кольца (Kroon, 1970). Фотоэлектронная спектроскопия и ЭПР (ENDOR) этого комплекса $\text{Ti}^{III}(\text{d}^1)$ указывают на небольшой положительный заряд ($0 < \delta < 1$) центрального атома металла (Gourier, 1987).



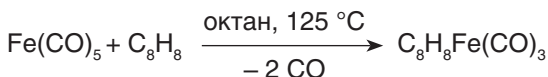
(1,2-бис(диизопропилфосфин)этан)- $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8)$. Необычную планарность η^2 -координированного лиганда можно объяснить сильным обратным донированием с атома никеля, которое повышает электронную плотность по π -периметру лиганда (Pörschke, 1997). В связи с этим интересна следующая структурная серия: C_8H_8 (олефиновый, искаженный), $[\text{C}_8\text{H}_8]^{1-}$ (полуароматический, планарный), $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$ (ароматический, планарный, с. 51). Это, однако, не означает, что лиганд в приведенном выше комплексе является анион-радикалом $[\text{C}_8\text{H}_8]^{1-}$.

Комплексы с непланарными кольцами C_8H_8

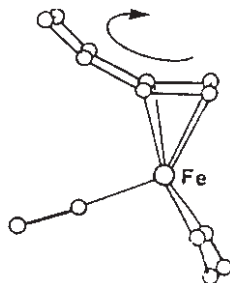
В большинстве случаев C_8H_8 связывается с d-элементами как моно-, ди- или триолефин и сохраняет неплоскую структуру:



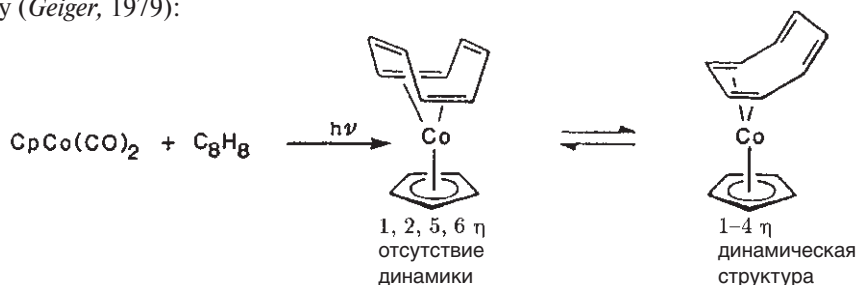
Координация соседних двойных связей C_8H_8 с металлом часто приводит к **структурной нежесткости**. Примером служит комплекс $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ — предмет долгих дебатов:



Хотя можно считать, что этот комплекс содержит две свободные двойные связи, он не поддается каталитическому гидрированию. В спектре ЯМР ^1H даже при низких температурах наблюдается только один синглет. Область медленного обмена (с. 423) не достигается даже при -150°C . В то же время, при $T < -110^\circ\text{C}$ в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются четыре сигнала для кольца $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, которые коалесцируют при -60°C , что дает значение $E_a = 34$ кДж/моль (Cotton, 1976). Вращение кольца, очевидно, включает в себя и одновременное искажение, так как геометрия комплекса сохраняется, несмотря на **последовательные 1,2-сдвиги**. Имеются указания на то, что эта стереохимическая нежесткость сохраняется даже в твердом теле (Fyfe, 1972).

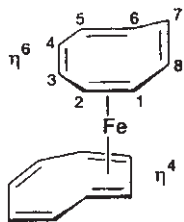
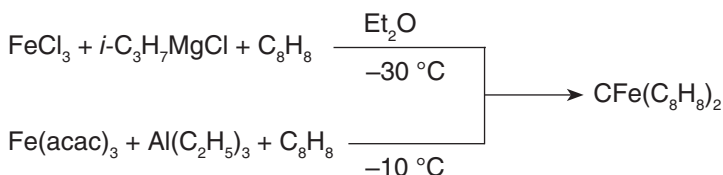


В случае частичной координации лиганда C_8H_8 с переходным металлом может возникнуть изомерия. Так, $CrCoC_8H_8$ является неразделимой смесью двух взаимопревращающихся соединений $(1,2,5,6\eta-C_8H_8)CoCr$ и $(1-4\eta-C_8H_8)CoCr$. В растворе 1-4 η -комплекс, как и $(\eta^4-C_8H_8)Fe(CO)_3$, имеет динамическую структуру (Geiger, 1979):



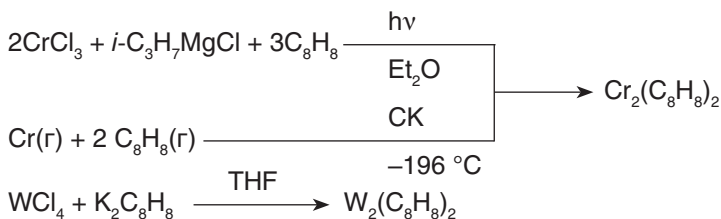
Такой тип изомерии, основанный на координации либо сопряженных, либо изолированных пар двойных связей, широко распространен среди комплексов C_8H_8 . Обычно структура 1,2,5,6- η характерна для поздних переходных металлов в положительных степенях окисления (Pt^{II} , Pd^{II} , Rh^I), тогда как структура 1-4 η предпочтительна для комплексов с ранними переходными металлами, а также с Fe^0 и Ru^0 .

Два различных типа координации циклооктатетраена наблюдаются в $Fe(C_8H_8)_2$:

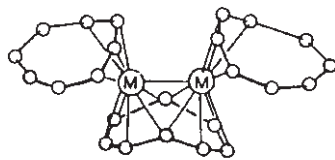


$Fe(C_8H_8)_2$ образует черные, очень чувствительные к действию воздуха кристаллы (Allegra, 1968). В твердой фазе лиганды C_8H_8 имеют различную гаптность (1-6 η и 1-4 η). В растворе при 25 $^\circ C$ наблюдается только один сигнал в спектре ЯМР 1H и ^{13}C вследствие стереохимической нежесткости структуры. Сложная структурная динамика была тщательно изучена Беннеттом (Bennett, 1997) для аналогичного рутениевого комплекса $Ru(C_8H_8)_2$. $Fe(C_8H_8)_2$ катализирует олигомеризацию алкенов и алкинов.

В ряде биядерных комплексов циклооктатетраен ведет себя как **мостиковый лиганд**. Пример: $M_2(C_8H_8)_3$ ($M = Cr, Mo, W$):

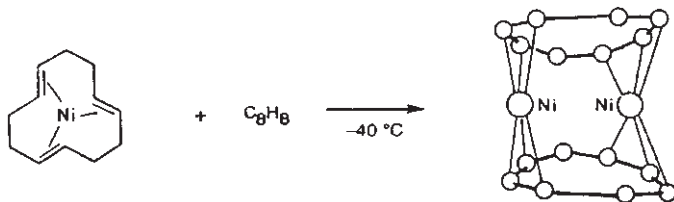


В обоих этих комплексах $M_2(C_8H_8)_3$ терминальные кольца η^4 -координированы (Krüger, 1976). Атомы металла имеют оболочку из 18 ВЭ, если предположить что между ними реализуется тройная связь. Оба комплекса являются стереохимически нежесткими.



$$d(Cr-Cr) \approx 221 \text{ пм} \\ d(W-W) = 237 \text{ пм}$$

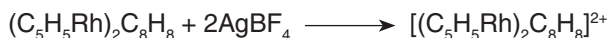
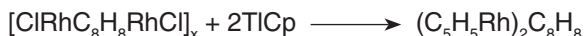
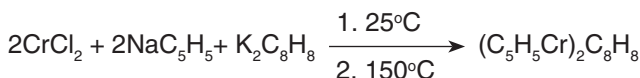
В комплексе $Ni_2(C_8H_8)_2$ оба лиганда являются мостиковыми:



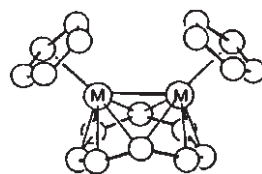
Атомы никеля координированы по η^3 -аллильному типу. Из-за разупорядоченности структуры расстояние Ni—Ni можно определить лишь приблизительно (272–295 пм) (Krüger, 1976).

Интересным аспектом стереохимии **мостикового циклооктатетраена** является существование *син*- и *анти*-изомеров. Наиболее тщательно изучены в этом отношении комплексы состава $(CpM)_2C_8H_8$ ($M = V, Cr, Fe, Ru, Co, Rh$).

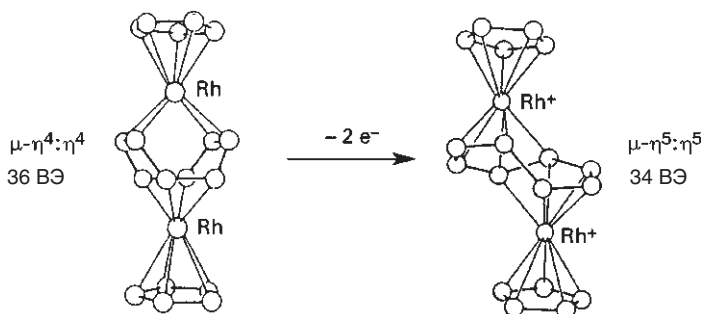
Примеры синтезов:



Комплекс $(CpV)_2C_8H_8$ (28 ВЭ) и комплекс $(CpCr)_2C_8H_8$ (30 ВЭ) имеют *син*-координацию. Кольцо C_8H_8 изогнуто (диздральный угол 134°) и образует два практически планарных фрагмента C_5 . Связь Cr—Cr (239 пм), по-видимому, двойная. Ванадиевый комплекс ($d(V-V) = 244$ пм) обладает слабым и зависимым от температуры парамагнетизмом (Heck, 1983).



В комплексах $(CpCo)_2C_8H_8$ и $(CpRh)_2C_8H_8$ (36 ВЭ) фрагменты CpM координированы с разных сторон (*анти*-изомер). Каждый металл связан с независимой парой несопряженных двойных связей кольца C_8H_8 , которое имеет конформацию ванны ($\eta^4:\eta^4$). Окисление родиевого комплекса приводит к образованию стабильного дикатиона (34 ВЭ), в котором два углеродных атома кольца C_8H_8 координированы с **обоими** атомами металла ($\eta^5:\eta^5$) (Geiger, Rheingold, 1984). Изозлектронный комплекс $(CpRu)_2C_8H_8$ имеет аналогичную структуру.



В общем случае, можно утверждать, что с уменьшением числа электронов молекулы $(\text{CrM})_2\text{C}_8\text{H}_8$ принимают все более компактную структуру. Это можно наблюдать при переходе 36 ВЭ→34 ВЭ с образованием двух дополнительных двойных связей Rh—C и при переходе 30 ВЭ→28 ВЭ, который сопровождается с изменением *анти*-структуры на *син*-структуру и образованием связи металл—металл (Geiger, Salzer, 1990).

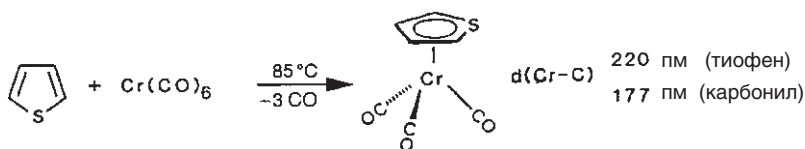
15.5. π-Комплексы гетероциклов

Способность органических молекул, содержащих гетероатомы (такие как N, P, O или S), образовывать **σ-комплексы** с переходными металлами имеет большое значение для классической координационной химии, а также для связывания металлов в биологических системах. Даже если гетероатомы являются частью ненасыщенных циклов, таких как пиридин, тиофен или пиррол, они обычно сохраняют свою льюисову основность, а кольца имеют тенденцию координироваться своей неподеленной электронной парой, а не циклической сопряженной π-системой. Однако ненасыщенные кольца, в которых один или все углеродные атомы заменены на гетероатомы, все же могут образовать π-комплексы с переходными металлами при определенных условиях. В некоторых случаях это позволяет стабилизировать и выделить гетероциклы неизвестные в свободной форме. По сравнению с карбоциклическими аналогами число π-комплексов с N-, P-, As- и S-содержащими гетероциклами довольно мало. Несколько более распространены π-комплексы борсодержащих гетероциклов. Производные силегетероциклов уже были упомянуты (с. 150 и далее).

Важным критерием того, подходит ли данный гетероцикл для образования π-комплексов, является характер изменений граничных орбиталей, которые происходят при замене углерода на гетероатом. Как мы увидим в следующих разделах, это происходит вследствие того, что разница между энергиями ВЗМО—НСМО управляет донорно-акцепторными свойствами лиганда.

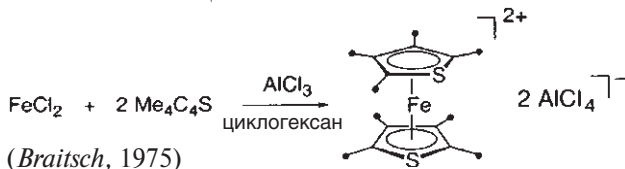
15.5.1. S-, Se- и Te-гетероциклы

Тиофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ изо-π-электронен цикlopentadiенил-аниону C_5H_5^- , но его основность слабее, и в координационной химии он считается аналогом бензола. В отличие от C_5H_5^- и C_6H_6 вырожденность орбиталей в $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ снимается. Как и бензол, тиофен образует аддукты с $\text{M}(\text{CO})_3$, хотя и менее устойчивые (Öfele, 1958).

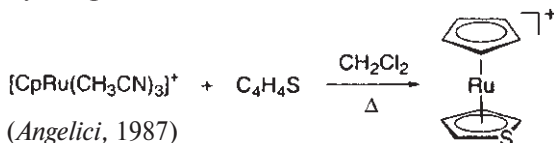


$(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_3$ образуется в виде оранжевых диамагнитных кристаллов, которые изоморфны с $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$. Комплексы селенофена и теллурофена получают аналогичным образом. Более высокого выхода можно достичь при использовании в качестве исходного соединения $(\text{пиколин})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ в присутствии эфира трифторида бора $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и соответствующего лиганда (*Öfele*, 1966).

Помимо полусэндвичевых комплексов типа $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_3$ известны также аналоги металлоценов:



Потенциал восстановления этого дитиаферроцена практически идентичен потенциалу восстановления катиона $[(\text{Mes})_2\text{Fe}]^{2+}$, что подчеркивает аналогию между тиофеновым и бензольным лигандами.



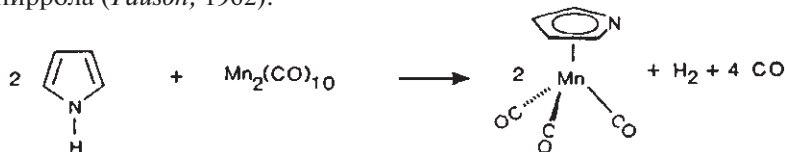
В этом тиарутеноценовом катионе тиофен является значительно более лабильным лигандом.

Координационная химия тиофена интересна в контексте определения механизма десульфирования сырой нефти на металлических катализаторах. Тиофен в этом случае используется как модельное соединение (*Rauchfuss*, 1991).

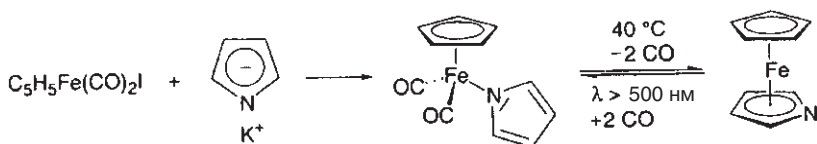
15.5.2. N-Гетероциклы

Цикlopentadiенил-анион C_5H_5^- и пирролил-анион $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$ не только изоэлектронны, но и имеют одинаковый заряд. В связи с этим можно было бы ожидать значительного расширения химии гетероциклических π -комплексов. Однако прогресс в данном направлении происходит пока медленно.

Азациклопентадиенильные комплексы можно получить редокс-реакцией из пиррола (*Pauson*, 1962):

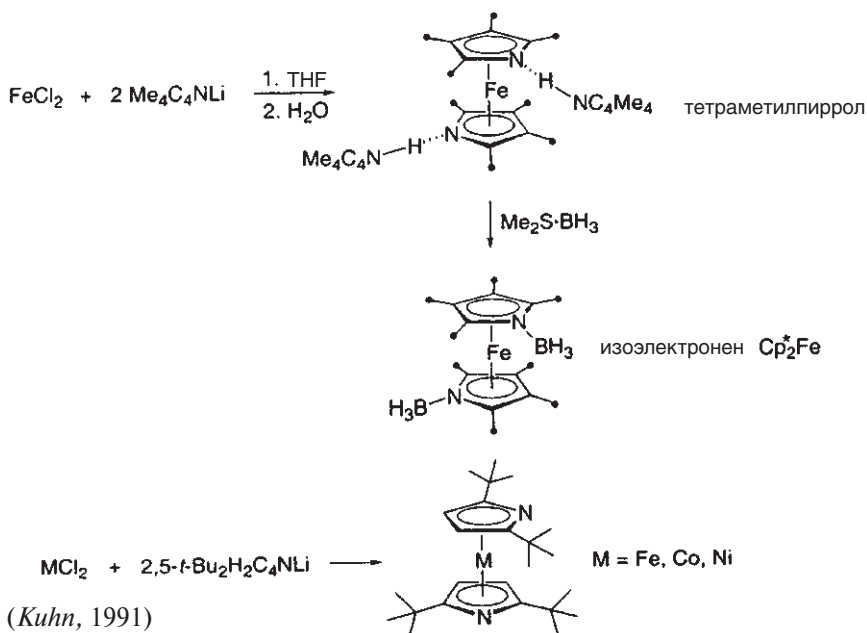


или из предварительно полученного пирролил-аниона (*Pauson*, 1964):



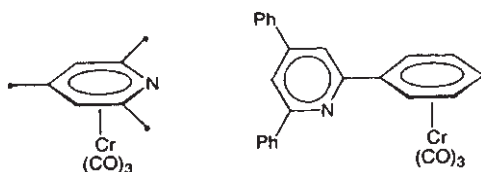
Азаферроцен $\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})$ образует оранжево-красные, диамагнитные, легко возгорающиеся кристаллы, которые изоморфны ферроцену. Действие кислот приводит к протонированию атома азота, причем основность азаферроцена по Бренстеду сходна с основностью пиридина. Пирролил-анион является более слабым π -донором и более сильным π -акцептором, чем C_5H_5^- . Возможность обратимого изменения гаптности $\eta^1 \rightleftharpoons \eta^5$, которая была показана лишь недавно (Pryce, 2000), помогает объяснить лабильность пирролильных комплексов.

Некоторые новые синтезы производных азаферроцена приведены ниже:

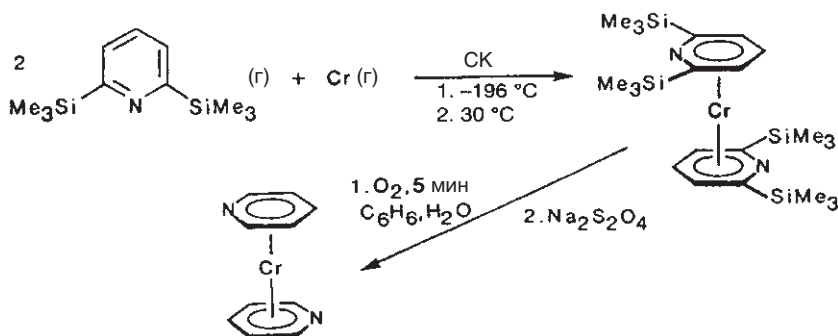


Эти реакции подчеркивают «диазаферроценовую проблему»; хотя это и удивительно, родоначальное соединение этого класса, а именно 1,1'-диазаферроцен, до сих пор не был получен. Его производные удается получить только в стерически защищенной форме или в виде аддукта, в котором атом N образует водородную связь с донорами протонов (Kuhn, 1996).

Для пиридина σ -координация с помощью неподеленной электронной пары более предпочтительна, чем связь с π -системой. Поэтому прямой синтез η^6 -пиридиновых комплексов металлов требует защиты атома N с использованием объемистых заместителей при C2 и C6. В этом случае (η^6 -пиридин)металлкарбонильные производные можно получить напрямую; конкурирующей реакцией для фенилзамещенных производных пиридина является координация по бензольному кольцу:

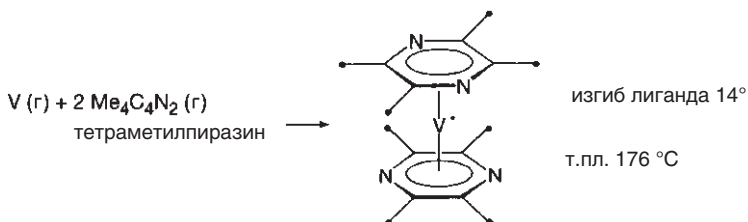


Родоначальный комплекс — **бис(η^6 -пиридин)хром** — можно получить при введении защитных групп в *орто*-положения к атому азота, которые затем удаляют после образования комплекса (Elschenbroich, 1988):



Красный бис(η^6 -пиридин)хром отличается от дибензолхрома своей низкой термической стабильностью и неустойчивостью к гидролизу. Смешанный комплекс (η^6 -пиридин)(η^6 -бензол)хром значительно более стабилен и может быть получен прямой соконденсацией паров металла и лигандов.

Более высокая стабильность η^6 -пиридиновых комплексов по сравнению с η^5 -пирролильными становится понятной, если вновь рассмотреть отличия химической связи в дибензолхроме и ферроцене. В ферроцене наибольшее влияние имеет π -донорная компонента $M-C_5H_5(e_1)$, в то время как δ -акцепторная компонента $M-C_5H_5(e_2)$ не столь существенна. Напротив, в дибензолхроме обе компоненты приблизительно одинаково важны для образования связи. Замена CH на N в π -лиганде снимает вырождение орбиталей и понижает энергию тех МО, которые имеют наибольшие коэффициенты волновых функций в месте замещения (ср. с. 523). Таким образом, внедрение электроотрицательного атома N в $C_5H_5^-$ или C_6H_6 приводит к ослаблению π -донорной связи $M-C_nH_n$ (π -лиганд). Однако в отличие от азаферроцена ди(азабензол)хром заметно выигрывает от уменьшения энергии π -акцепторной орбитали пиридина, поскольку оно усиливает обратное δ -донирование $M-C_nH_n$. Этот аргумент также позволяет объяснить, почему в отличие от металлоценов в бисареновые комплексы металлов можно ввести более двух атомов азота (Elschenbroich, Green, 1993):



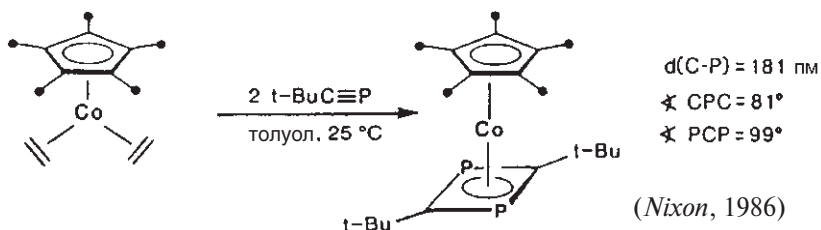
Акцепторный характер пиразинового лиганда подтверждается сильным анодным сдвигом окислительно-восстановительного потенциала $E_{1/2}[(\eta^6\text{-пиразин})_2V^{+/0-}]$ относительно дибензолванадия.

π -Комплексы семичленного гетероцикла **азепина** известны только в виде N-этоксикарбонильных производных $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6\text{NCOOEt})\text{Fe}(\text{CO})_3$ и $(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6\text{NCOOEt})\text{Fe}(\text{CO})_3$, где атом азота не участвует в координации (*Kreiter*, 1977).

15.5.3. P- и As-гетероциклы

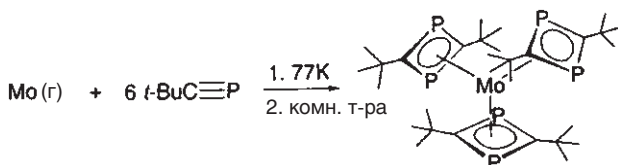
Комплексы с фосфорсодержащими гетероциклами гораздо более разнообразны, чем их азотные аналоги. Это относится к вариациям как размера цикла, так и числа гетероатомов в кольце.

Четырехчленные P-гетероциклы — так называемые **дифосфеты** — неизвестны в свободном состоянии, но оба изомера можно получить при координации с переходным металлом (*Nixon, Binger*, 1986):

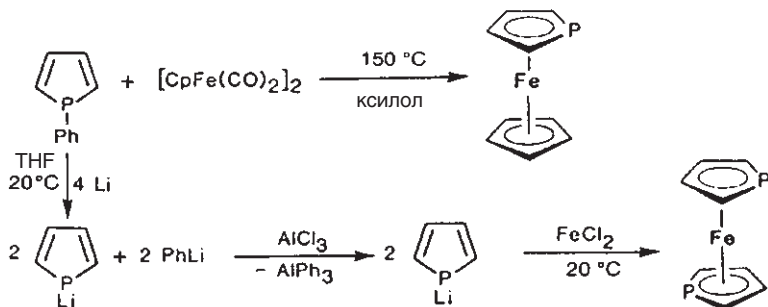


Как и координированный циклобутadiен (с. 440 и далее), 1,3-дифосфациклобутadiен в комплексах имеет равные по длине связи внутри лиганда и отличается от свободного цикла ромбической структурой.

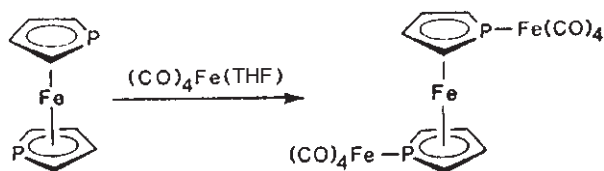
Циклодимеризация фосфаалкинов происходит и в условиях реакции со-конденсации. В случае молибдена таким образом был получен уникальный трис(1,3-дифосфетный), т. е. трис(1,3-дифосфациклобутadiеновый), комплекс (*Cloke*, 1994):



Координационная химия фосфорсодержащих **пятичленных циклов** очень разнообразна. Фосфаферроцены были получены Мэтью (*Mathey*) еще в 1977 г.; затем был синтезирован 1,1'-дифосфаферроцен в 1986 г.

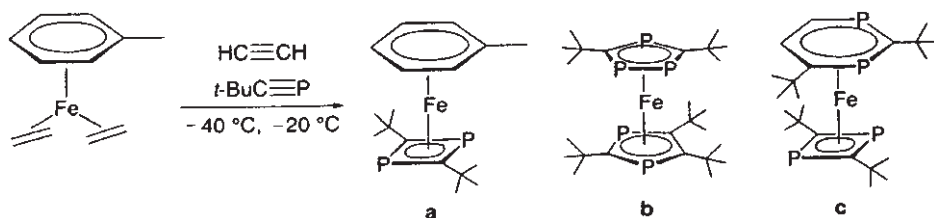


1,1'-Диарсаферроцен также может быть синтезирован этим способом (*Ashe*, 1987). Он способен выступать в роли σ -донорного/ π -акцепторного лиганда за счет своих атомов фосфора и служит строительным блоком при синтезе олиго-ядерных комплексов. *Пример:*



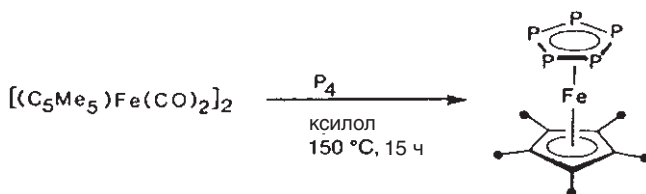
Фосаферроцены были также использованы как лиганды для комплексных гомогенных катализаторов (*Mathey*, 1994).

Главное отличие между аза- и фосаферроценами состоит в возможности включения нескольких гетероатомов в последнем случае. Это можно проиллюстрировать следующим примером: в зависимости от условий реакции циклоолигомеризация фосфаалкина $t\text{-BuC}\equiv\text{P}$ в координационной сфере железа дает целый набор продуктов (*Zenneck*, 1995).



Окислительное разрушение комплекса **c** под действием CCl_4 позволило впервые получить 1,3-дифосабензол. Такой темплатный синтез является перспективным подходом к новым P-содержащим гетероциклам (ср. синтез 1,3,5-трифосабензола, с. 215).

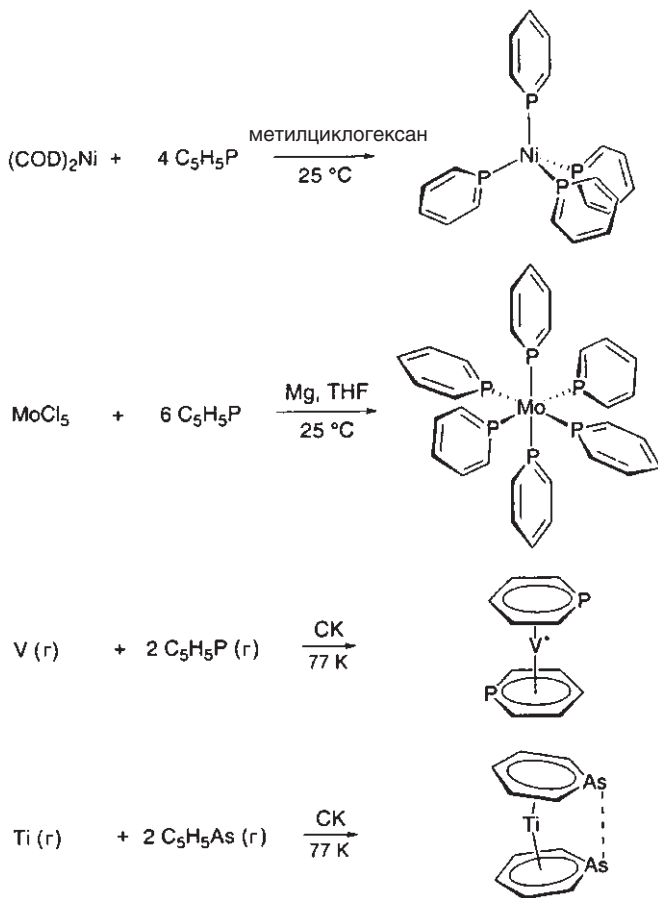
На самом деле, все пять СН-групп Cp-кольца можно заменить атомами P. Пентафосаферроцен получают весьма просто, используя P_4 в качестве донора атомов фосфора (*Scherer*, 1987):



Относительно недавно стало возможным полностью исключить атомы углерода из сэндвичевых структур: диамагнитный анион $[(\eta^5\text{-P}_5)_2\text{Ti}]^{2-}$ чрезвычайно устойчив к действию высоких температур и воздуха по сравнению с другими известными соединениями Ti^0 (*Urnezjus*, 2002).

Арса-, стиба- и висмаферроцены также были получены, хотя иногда только в виде замещенных соединений (*Ashe*, 1995).

Как уже было отмечено (с. 212), известна полная серия ароматических **шестиугольных колец**, содержащих гетероатомы 15-й группы (C_5H_5E , $E = N, P, As, Sb, Bi$). Это стимулировало изучение их координационной химии. Из-за лабильности стибина C_5H_5Sb и висмина C_5H_5Bi усилия исследователей вначале были сосредоточены на фосфабензоле C_5H_5P и арсабензоле C_5H_5As . Главная проблема состояла в том, чтобы объяснить и предсказать региоселективность комплексообразования, поскольку гетероарены, содержащие элементы 15-й группы, **амбидентны**, т. е. могут связывать металл как неподеленной парой гетероатома, так и всей π -системой. Бинарные комплексы $V(C_5H_5E)_n$ были получены замещением лигандов, восстановительным комплексообразованием и соконденсацией:



Вторичные взаимодействия $As \cdots As$ приводят к наклону колец и искажению сэндвичевой структуры (Elschenbroich, 1999).

Ранние переходные металлы имеют тенденцию образовывать $\pi(\eta^6)$ -комплексы, тогда как для поздних переходных металлов предпочтительна $\sigma(\kappa^1)$ -координация. Для промежуточных металлов встречаются обе формы. Зависимость типа координации от природы гетероатома в C_5H_5E до сих пор окончательно не ясна. Проблема осложняется тем, что метод СК приводит предпочтительно к продуктам кинетического контроля, тогда как альтернативные методы термодинамически контролируемы. Эксперименты по протонированию показывают, что основность гетероатома в C_5H_5E уменьшается в ряду $N \gg P > As > Sb$. Заманчи-

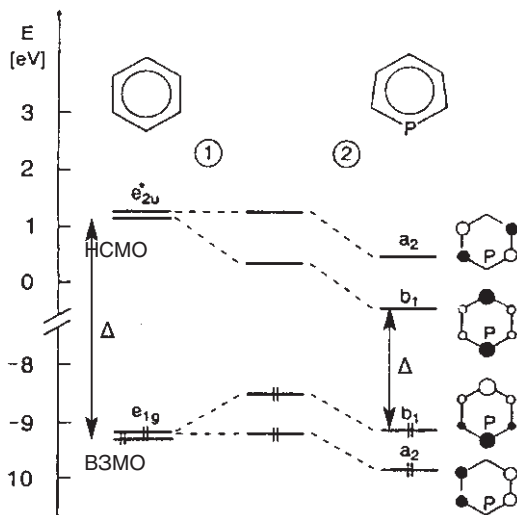
во предположить, что склонность к π -координации также следует этому порядку. Однако такой четкой зависимости не наблюдается, поскольку протон в отличие от многих металлов является жесткой кислотой Льюиса.

Как следует из результатов экспериментов, в которых лиганды конкурируют между собой, гетероциклические соединения C_5H_5E ($E = P, As$) превосходят бензол в роли η^6 -донорных/акцепторных лигандов. Это можно объяснить при рассмотрении влияния, которое гетероатом E оказывает на энергетические уровни циклической π -системы.

Упрощенная корреляционная диаграмма граничных орбиталей C_6H_6 и C_5H_5P показывает, что при замещении CH на P возникают два эффекта:

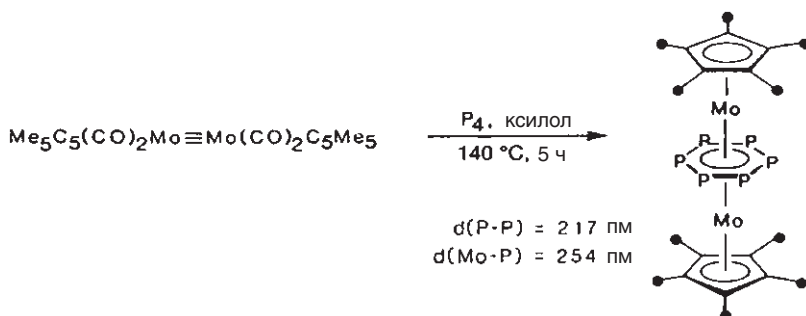
① Увеличение длин связей (переход от $C-C$ к $C-P$) вызывает уменьшение резонансных интегралов $\beta_{CC} > \beta_{CP}$. Это приводит к тому, что энергии $C-P$ связывающих и $C-P$ антисвязывающих π -МО смещаются как показано на диаграмме, тогда как несвязывающие для $C-P$ π -орбитали остаются неизменными.

② Увеличение электроотрицательности ($EN(C\pi) < EN(P\pi)$) (с. 22) стабилизирует все π -МО в C_5H_5P относительно C_6H_6 .

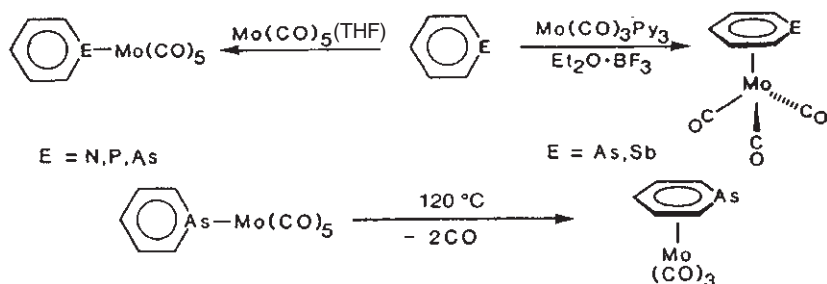


Суммарно это приводит к меньшей разнице между энергиями ВЗМО и НСМО, что объясняет, почему C_5H_5P имеет сходные π -донорные, но более сильные δ -акцепторные свойства по сравнению с C_6H_6 . Это экспериментально подтверждается тем, что потенциал окисления металлического центра испытывает сильный анодный сдвиг $E_{1/2}[(C_6H_6)_2M^{+/0}] < E_{1/2}[(C_5H_5)_2M^{+/0}]$.

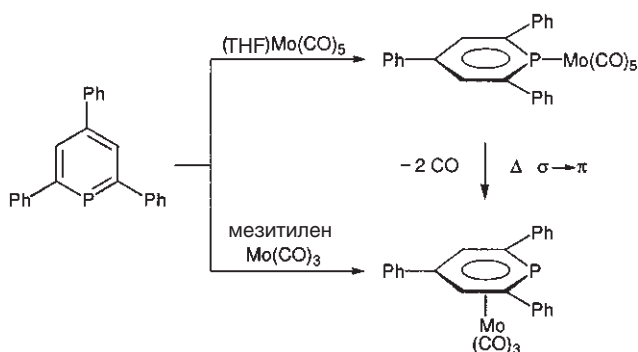
Впечатляющим результатом является образование **гексафосфабензола** P_6 в качестве мостикового лиганда в трехпалубном комплексе (Scherer, 1985); очевидно его некоторое сходство с комплексом $[CrMo]_2(\mu\text{-цикло-}As_5)$ (с. 210).



Амбидентная природа лиганда C_5H_5E также проявляется в полусэндвичевых комплексах. Гетероарены с более тяжелыми элементами E предпочитают связывание по η^6 -типу (Ashe, 1977):



Для замещенных гетероаренов, содержащих элементы 15-й группы, получающиеся продукты отражают баланс стерических и электронных эффектов. Так, замещенные пиридины, в которых координация с азотом стерически затруднена, реагируют с Cr(CO)_6 с образованием $(\eta^6\text{-R}_n\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{N})\text{Cr(CO)}_3$. Однако сам пиридин образует исключительно N-координированный комплекс $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_n\text{Cr(CO)}_{6-n}$ ($n = 1-3$). 2,4,6-Трифенилфосфабензол может давать оба вида комплексов в зависимости от источника металла (*Nöth*, 1973):

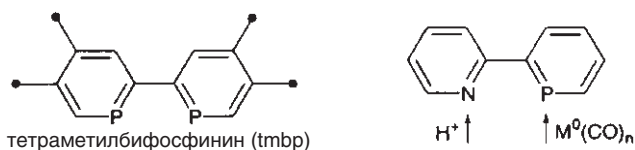


В этом случае перегруппировка $\sigma \rightarrow \pi$ наиболее вероятно определяется стерическими факторами.

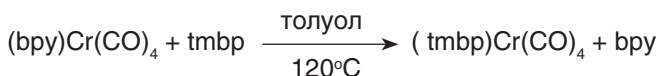
Связь $\kappa^1\text{-C}_3\text{H}_5\text{E-M}$ также стабилизирована благодаря описанному выше уменьшению энергии НСМО в $\text{C}_3\text{H}_5\text{E}$. Этот эффект особенно заметен, поскольку НСМО b_1 локализована в значительной степени на атоме Р. В результате фосфабензол при связывании по типу κ^1 ведет себя в основном как π -акцепторный лиганд и в спектроскопическом ряду должен стоять где-нибудь между RNC и CO .

2,2'-Бифосфинин (tmbp), полученный Мэтью (*Mathey*, 1996), является особенно привлекательным лигандом, учитывая центральную роль 2,2'-бипиридила (bpy) в современной прикладной координационной химии. Один из важных примеров — комплексный катион $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ с относительно долгоживущим возбужденным состоянием; он применяется как удобный сенсibilizator в фотоэлектрических ячейках и для фотохимического разложения воды.

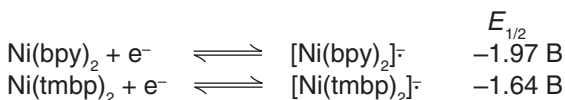
Селективность следующих реакций показывает, что бифосфинин является более слабым σ -донором, чем бипиридин, но более сильным π -акцептором:



Превосходство фосфинина в стабилизации низких степеней окисления видно из реакции замещения:



а также из различия в окислительно-восстановительных потенциалах:

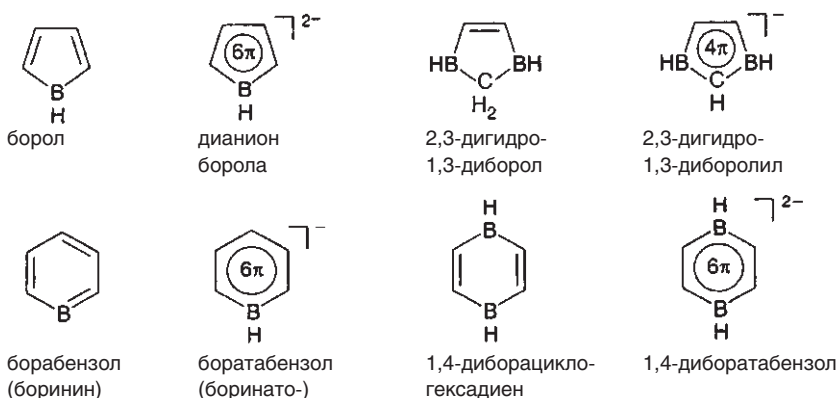


Совершенно неожиданно в реакции tmbp с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ был получен **металла-циклический комплекс** — представитель того класса соединений (см. ниже, с. 532), которым мы закончим обсуждение координационной химии гетероциклов.

15.5.4. В-гетероциклы

Первыми комплексами переходных металлов с борсодержащими лигандами были синтезированные Хоторном (*Hawthorne*, 1965) **металлакарбораны**. Такие комплексы металлов с карборанильными анионами во многих случаях сходны с сэндвичевыми циклопентадиенильными производными (с. 98). В отличие от них комплексы, построенные из атомов металла и простых борсодержащих гетероциклов, превосходят циклопентадиенильные аналоги по своей способности образовывать **многопалубные структуры**.

Ниже приведены наиболее важные борсодержащие лиганды в элементоорганической химии. Следует отметить, что не все из них существуют в свободной форме или без стабилизирующих заместителей.



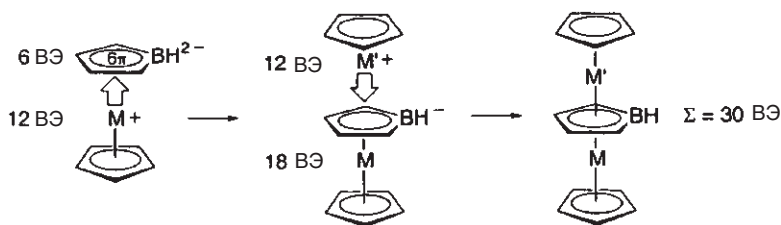
Префикс **бора-** обозначает замещение фрагмента CH на B , **бората-** — замещение CH на BH^- . Для $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}$, согласно рекомендациям ИЮПАК, кроме термина «борабензол» используется термин «боринин». В литературе, как и в этой книге, используются оба названия.

В качестве обобщения можно сказать, что нейтральная система из атомов бора и углерода (такая как борол и дибораациклогексадиен) имеет низколежащие свободные орбитали. Вследствие этого нейтральные лиганды являются сильными акцепторами электронов (если только заместители при атоме В не выступают в роли π -доноров). Подтверждение тому — легкое образование дианиона борола, боратабензола и 1,4-диборатабензолных анионов.

Борсодержащие гетероциклы при их координации с металлом можно рассматривать как нейтральные лиганды (число π -электронов соответствует числу sp^2 -гибридизованных углеродных атомов) или как анионные лиганды с четырьмя или шестью π -электронами. При этом необходимо соответствующим образом установить формальную степень окисления центрального атома металла.

Изолобальная аналогия CN и BH^- указывает на сходство между карбоциклическими и борсодержащими гетероциклическими лигандами. Так, пары $C_5H_5^-/C_4BH_5^{2-}$ и $C_6H_6/C_5BH_6^-$ являются родственными, хотя изолобальная аналогия в самом строгом смысле этого слова не может быть использована в этих случаях, поскольку симметрия π -орбиталей изменяется с введением атома бора.

Замена углерода на бор увеличивает склонность колец к двусторонней координации (с двумя атомами металла), как следствие этого легко образуются **многопалубные комплексы**. Это становится понятным, если учесть, что в изоэлектронной карбоциклической/бороациклической паре борсодержащий гетероцикл несет больший отрицательный заряд и является, таким образом, более сильным π -донором. Напомним, что π -донорная компонента $M^+C_5H_5$ имеет решающее значение для связи $M-Sr$ в металлоцене (с. 447).

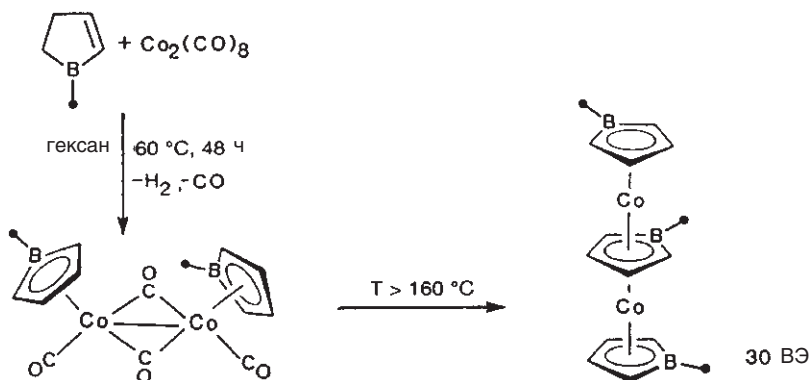


Этот простой подход — расширение правила 18 ВЭ (для сэндвичевой структуры) до **30 ВЭ** для **трехпалубного**, **42 ВЭ** для **четырепалубного** и т. д. — действительно работает. Таким образом, считается, что центральный лиганд предоставляет как верхнему, так и нижнему 12-электронному фрагменту SrM по 6 электронов, которые необходимы для достижения локальной 18-ВЭ оболочки.

Металлоорганическая химия борсодержащих гетероциклов весьма обширна и здесь описаны только простейшие представители.

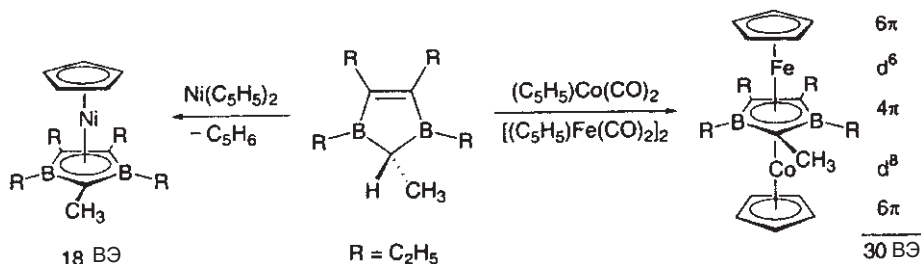
Пятичленные циклические лиганды

Удобный подход к синтезу η^5 -**борольных комплексов металлов** заключается в одновременном дегидрировании и комплексообразовании при реакции бороленов с карбонилами металлов (*Herberich, 1987*):



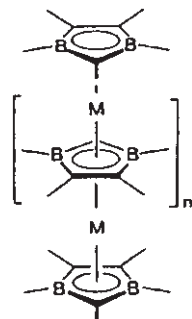
$[(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BMe})\text{Co}(\text{CO})_2]_2$ изоструктурен $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ вследствие изоэлектронной природы фрагментов $\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe}(4\pi) + \text{Co}(d^0)$ и $\text{C}_5\text{H}_5(5\pi) + \text{Fe}(d^8)$.

η^5 -1,3-диборилильные комплексы металлов также получают в результате дегидрирования лиганда-предшественника; циклопентадиенил-карбонильные комплексы в этом случае способствуют образованию многопалубных комплексов (Siebert, 1977):



Структуры этого типа не ограничены 30 валентными электронами. Была синтезирована полная серия трехпалубных комплексов с 29–34 ВЭ: FeFe (29ВЭ), FeCo (30 ВЭ), CoCo (31 ВЭ), CoNi (32ВЭ), NiNi (33 ВЭ), $[\text{NiNi}]^-$ (34 ВЭ). Таким образом, **правило 30 ВЭ** не является всеобъемлющим. Неидеальное число валентных электронов открывает новые возможности. Такие соединения могут проявлять необычные свойства, которые реализуются за счет смешанной валентности и подвижности электронов вдоль оси многопалубного комплекса.

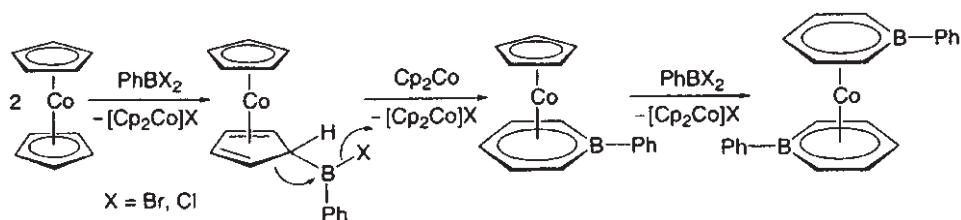
Кроме большого числа **трехпалубных комплексов** были синтезированы **четырёх-, пяти- и шестипалубные комплексы** с мостиковым 1,3-диборилильным лигандом. Окончательное расширение этой серии достигнуто с получением **полипалубных комплексов**. Никелевый полимер проявляет полупроводниковые свойства, а родиевые соединения являются изоляторами (Siebert, 1986).



Путь к трехпалубным комплексам с мостиковым η^5 -1,2,3-триборилильным $[C_2B_3H_5]^{4-}$ лигандом весьма необычен. Поскольку этот высокозаряженный ион неизвестен в свободном виде, он был получен в координационной сфере металла при расщеплении металакарборана (Grimes, 1992) — соответствующая реакция приведена в разд. 7.1.4.

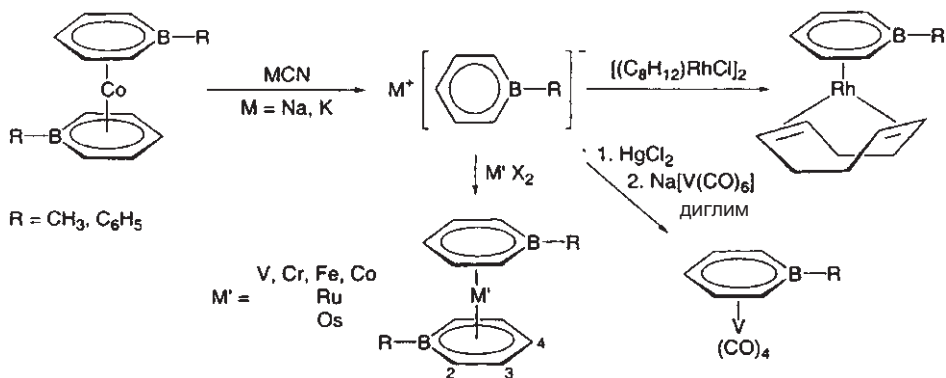
Шестичленные циклические лиганды

Комплексы боратабензола были впервые получены в результате необычного расширения цикла при реакции кобальтоцена с борорганическими дигалогенидами (Herberich, 1970):



В настоящее время известно довольно много комплексов боратабензола. Их обычно получают следующими способами:

1. Бис(боратабензол)кобальт как источник боратабензола (Herberich, 1976):



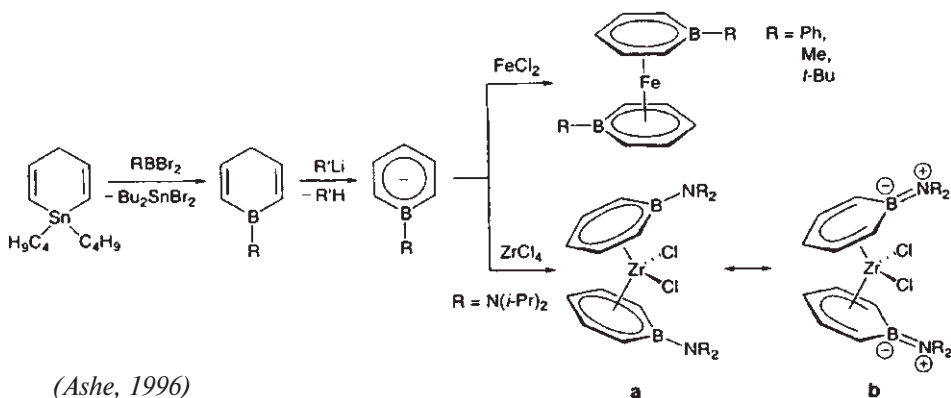
Структура бис(В-метилборатабензол)кобальта показывает, что металл связан не строго симметрично, а сдвинут от атома бора («смещенный сэндвич»). Разность длин связей М—С и М—В больше, чем можно было ожидать исходя из суммы ковалентных радиусов: $d(Co-B) = 228$ пм; $d(Co-C2) = 222$ пм; $d(Co-C3) = 217$ пм; $d(Co-C4) = 208$ пм (Huttner, 1972).

Основываясь на реакции замещения $C_5H_5BR^-$ на CN^- в комплексе $(\eta^5-C_5H_5BR)_2Co$, можно сделать вывод, что боратабензол связывается с атомом металла слабее, чем цикlopentadiенильный лиганд. $C_5H_5BR^-$ является более слабым донором, но более сильным акцептором, чем $C_5H_5^-$, причем первое свойство явно доминирует и вносит основной вклад в величину энергии связи. Более сильные акцепторные свойства $C_5H_5BR^-$ по сравнению с $C_5H_5^-$, что можно

объяснить увеличением размера цикла, очевидны из гипсохромного сдвига частоты ν_{CO} при переходе от $\text{CrV}(\text{CO})_4$ к $(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})\text{V}(\text{CO})_4$ и из анодного сдвига редокс-потенциала: $E^0[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{+/0}] = 0,40 \text{ В}$; $E^0[(\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe})_2\text{Fe}^{+/0}] = 1,10 \text{ В}$.

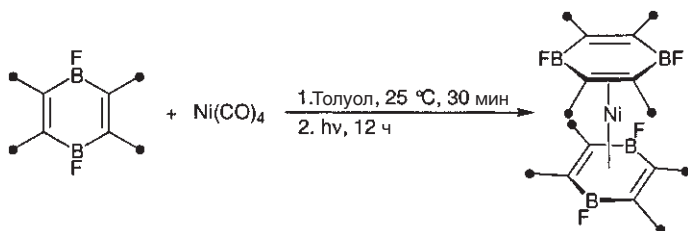
Несмотря на заметные отличия боратабензольных аналогов от соответствующих цикlopентадиенильных производных, первые глубоко проникли в области, которые традиционно занимают последние. Примером могут служить скошенные сэндвичевые комплексы типа $(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2\text{ZrCl}_2$.

2. Независимый синтез боратабензольного лиганда (Ashe, 1975):



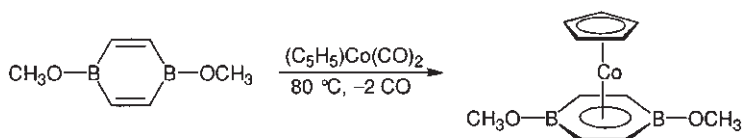
Интересным соединением является ди(боратабензол)цирконийдихлорид, аналог активного гомогенного катализатора цирконоцендихлорида (с. 654 и далее). В случае NR_2 -заместителей при атоме бора рентгеноструктурный анализ указывает на η^5 -координацию боратабензольного фрагмента. Следовательно, резонансная структура **b** имеет достаточно высокий вес. Этот результат также показывает, что электронные свойства центрального атома металла в боратабензольных комплексах могут в большой степени контролироваться экзоциклическими заместителями при атоме бора. Каталитическая эффективность ди(аминоборинато)цирконийдихлорида (после активации метилалюмоксаном) в полимеризации олефинов сходна с эффективностью цирконоцендихлорида.

Незамещенный **1,4-дибораацциклогекса-2,5-диен** $\text{C}_4\text{B}_2\text{H}_6$ в настоящее время неизвестен ни в свободной форме, ни в виде комплекса. Однако из монофторида бора и 2-бутина (с. 89) можно получить его 1,4-дифтор-2,3,5,6-тетраметильное производное, которое взаимодействует с тетракарбонил никеля с образованием сэндвичевого комплекса (Timms, 1975):

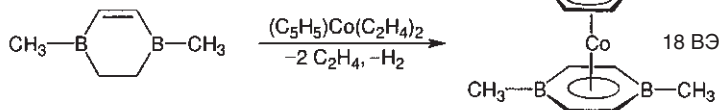
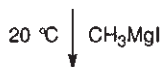


Рентгеноструктурный анализ указывает на бис- η^6 -координацию. Как можно ожидать из изоэлектронной природы CO и BF, этот комплекс изоструктурен с бис(дурохинон)никелем (Schrauzer, 1964).

Синтез В-алкильных производных, координированных с атомом кобальта, можно осуществить следующим образом:

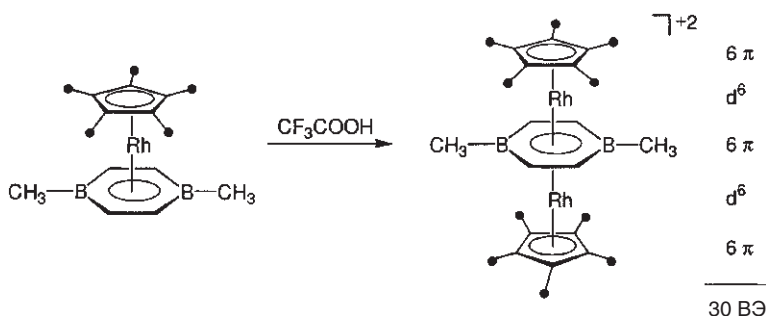


(Herberich, 1980)

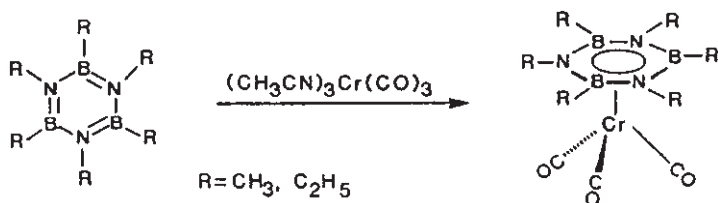


(Siebert, 1987)

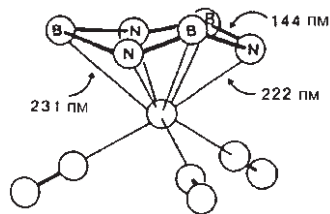
Аналогичный родиевый комплекс при нагревании с кислотами превращается в биядерный трехпалубный кластер (Herberich, 1981):



Боразин $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ часто называют «неорганическим бензолом». Некоторые из его алкильных производных действительно образуют сэндвичевые комплексы (Werner, 1969).



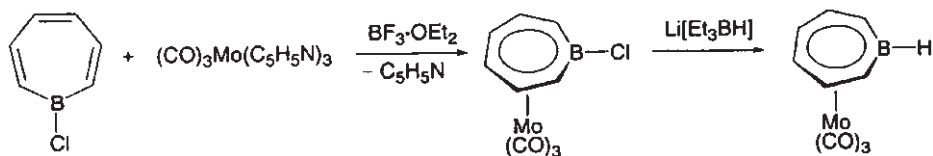
Структура (**гексаэтилборазин**) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (этильные группы не показаны). В отличие от свободного лиганда цикл B_3N_3 в комплексе непланарен. Плоскость, содержащая атомы бора, и плоскость, проходящая через атомы азота, отдалены друг от друга на 7 пм. Расстояния Cr–B и Cr–N значительно различаются и соответствуют разности ковалентных радиусов B и N. Это свидетельствует о более слабом связывании хрома с атомами бора по сравнению с атомами азота. Группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ориентирована так, что карбонильные лиганды находятся в *транс*-конфигурации к атомам N (*Huttner*, 1971).



Боразиновые комплексы лабильнее комплексов с карбоциклическими ароматическими соединениями. Сравнительное термодинамическое исследование $(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ и $(\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ дает энтальпии связи $D(\text{Cr}-\text{арен}) = 206$ и $D(\text{Cr}-\text{боразин}) \approx 105$ кДж/моль (*Connor*, 1977). Неудивительно, что сэндвичевые комплексы боразина в настоящий момент неизвестны.

Семичленные циклические лиганды

Гетероциклические семичленные циклические π -лиганды редко используются для комплексообразования. В настоящий момент комплексы с азатропилий-катионом $\eta^7-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$ неизвестны (с. 520). Свободный азепиниевый ион $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$ был охарактеризован лишь недавно с помощью ЯМР ^1H в виде замещенного производного (*Satake*, 2004). Если СН-фрагмент в тропиловом кольце C_7H_7^+ заменить не на атом азота, а на изоLOBALЬНЫЙ фрагмент BR^+ , то получится борепиновое кольцо $\text{C}_6\text{H}_6\text{BR}$, для которого существует несколько комплексов переходных металлов с η^7 -координацией. Синтез **борепина** — исходного стартового соединения химии комплексов был описан Ашем (*Ashe*, 1993):



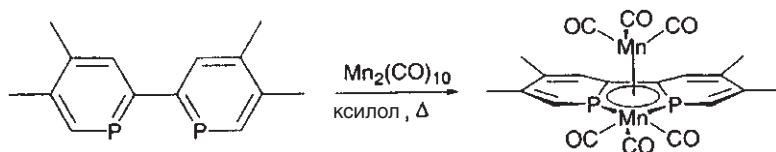
В отличие от лабильного и поэтому до сих пор не выделенного 1Н-борепина комплекс $(\eta^7-\text{C}_6\text{H}_6\text{BH})\text{Mo}(\text{CO})_3$ разлагается только при 165°C. Являются ли борепины ароматическими соединениями, как тропилий-катион? Сравнение структурных данных для свободного и координированного с $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 1-хлорборепина позволяет предположить, что это так.

15.5.5. Металлагетероциклы

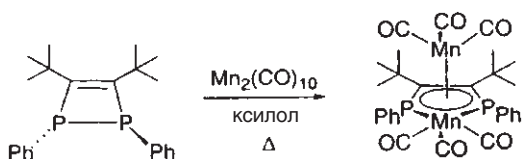
Координация металлсодержащего циклического сопряженного лиганда с другим металлом уже встречалась нам при обсуждении циклоолигомеризации ал-

кинов (с. 395). Соединение $C_4H_4Fe_2(CO)_6$ было названо **комплексом феррола**. Для пятичленного кольца C_4Fe были постулированы ароматичность и наличие делокализованной 6π -электронной системы, в которой 4π -электрона поставляют атомы углерода, а 2π -электрона — атом железа. Практически равные длины C—C-связей подтверждают эту гипотезу. Тем временем были получены другие ароматические металациклы, которые в дальнейшем были использованы в качестве лигандов в π -комплексах.

Сопряженное металациклическое **пятичленное кольцо («металлол»)** образуется при реакции тетраметилбифосфинина (tmbp) с карбонилем марганца (Mathey, 1995):

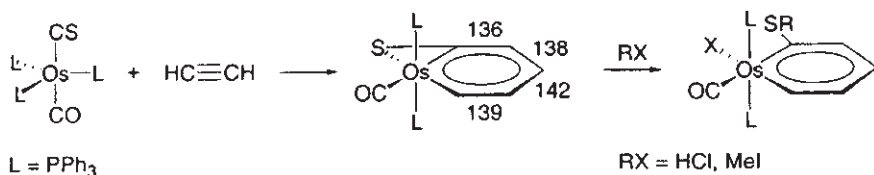


Образование структурного элемента $(\eta^5-C_2P_2Mn)Mn$ из 1,2-дигидро-1,2-дифосфета (источника 1,4-дифосфабутадиена) было весьма удивительным:



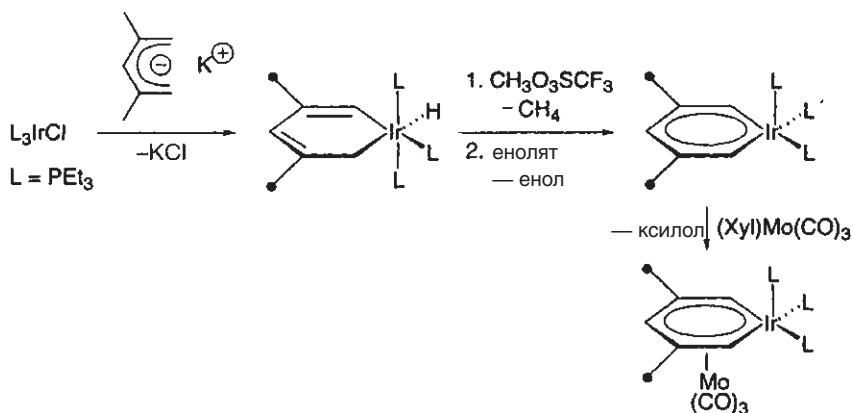
Как и в случае комплекса феррола, сходные длины связей в этом **дифосфамарганцевом** комплексе подразумевают сопряжение в цикле.

Особенно важный вопрос состоит в том, какую роль играет металациклическое сопряжение в **шестиленных циклах**, т. е. обладают ли **металлабензолы** ароматическим характером? Согласно Хоффману (Hoffmann, 1979), идеальными объектами для исследования этого вопроса являются производные бензола, в которых фрагмент CH заменен на изолобальный фрагмент ML_n . Первый металабензол был получен Ропером (Roper, 1982) из тиокарбонильного комплекса осмия и ацетилена:

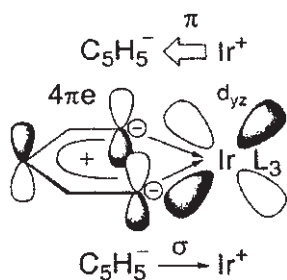


Планарность кольца OsC_5 , выравнивание длин связей C—C и химические сдвиги в спектрах ЯМР 1H свидетельствуют о циклическом сопряжении. Совсем недавно было осуществлено ароматическое замещение в **осмабензоле** (Roper, 2000).

Иридабензол был получен Блеке (*Bleeke*, 1991):



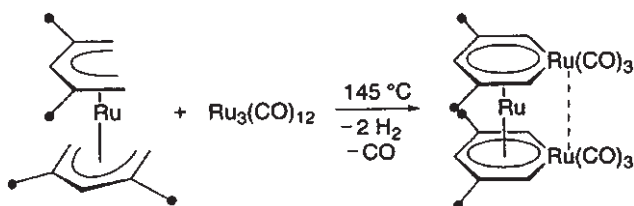
Строение и химические свойства иридабензола и осмабензола в целом весьма сходны. Отчетливый π -донорный характер иридабензола позволяет ему вытеснить ксилол из комплекса $(\eta^6\text{-Xyl})Mo(CO)_3$. Фрагмент IrL_3 изолиобен с CH , поэтому ароматичность иридабензола вполне правдоподобна. Ниже мы кратко рассмотрим характер химической связи в таком гетероарене:

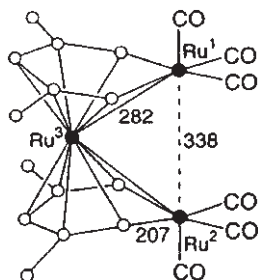


Наиболее удобно рассмотреть разделение молекулы на формальные фрагменты $C_5H_5^-$ и $L_3Ir(d_8)^+$. Помимо фиксированных 18 электронов σ -каркаса открытый дегидропентадиенил-анион $C_5H_5^-$ ($\Sigma BЭ = 26$) имеет пару электронов на каждом из терминальных атомов углерода и четыре делокализованных π -электрона. Первые участвуют в образовании двух σ -связей с атомом Ir, а вторые занимают π -МО $1b_1$ (1π) и $1a_2$ (2π) открытого пентадиенила (ср. с. 411).

Молекулярная орбиталь $2b_1$ (3π) $C_5H_5^-$ остается свободной и способна выступать в роли π -акцептора. Заполненная орбиталь $Ir(d_{yz})$ подходит для взаимодействия с ней, и ее электронная пара завершает π -электронную конфигурацию кольца с образованием секстета. Оставшиеся шесть d-электронов иона Ir^+ участвуют в образовании трех связей $Ir-L$ (L — σ -донорный/ π -акцепторный лиганд).

В заключение следует упомянуть первый бинарный металабензольный сэндвичевый комплекс, который на удивление легко был получен Зальцером (*Salzer*, 1998) из открытого рутеноцена:



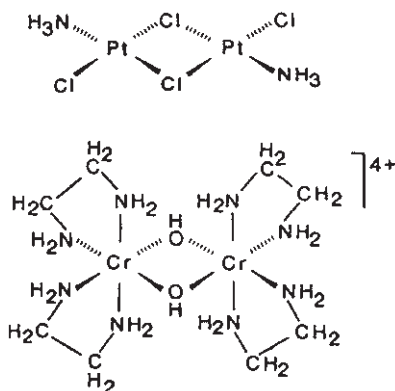


Характер наклона лигандов и расстояние $\text{Ru}1\cdots\text{Ru}2 = 338$ пм предполагает слабое взаимодействие между металлами сходное с взаимодействием $\text{As}\cdots\text{As}$ в $(\text{C}_5\text{H}_5\text{As})_2\text{Ti}$ (с. 522). Син-заслоненная конформация комплекса сохраняется также и в растворе. Расстояние $\text{Ru}3\cdots\text{Ru}1,2 = 282$ пм, естественно, значительно короче $\text{Ru}1\cdots\text{Ru}2$.

В этом ди(η^6 -рутенабензол)рутениевом комплексе фрагмент $\text{Ru}(\text{CO})_3^-$ (изолабальный IrL_3) завершает открытую систему C_5H_5 до гетероарена $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_3^-$. Изабальное соотношение между фрагментами (с. 546) $\text{CH} \longleftrightarrow \text{BH}^-$ $\text{Ru}(\text{CO})_3^-$ позволяет провести аналогию между рутенабензольным анионом и боратабензолом $\text{C}_5\text{H}_5\text{BH}^-$. Соответственно фрагмент CpNi^+ может также дополнять открытый лиганд C_5H_5^- , что и наблюдается в эксперименте (Salzer, 1994).

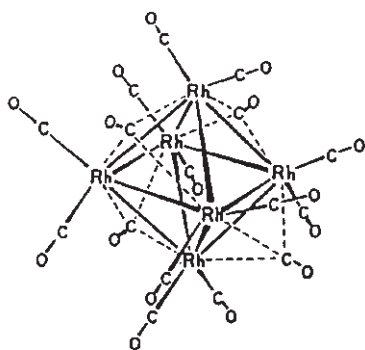
16 Связи металл–металл и кластеры переходных металлов

Многоядерные (олигодерные) комплексы металлов впервые были изучены пионером координационной химии А.Вернером (*A. Werner*, 1866–1919). Многоядерная структура этих соединений достигается за счет участия в координации мостиковых лигандов, при этом прямые связи металл–металл отсутствуют. Однако в современной координационной химии связи металл–металл играют важную роль, в частности они ответственны за образование кластеров из атомов металла.



Классические комплексы Вернера

Свойства этих многоядерных комплексов не сильно отличаются от свойств их моноядерных аналогов и для описания их структур можно использовать правило 18 ВЭ.



Кластеры металлов

Благодаря наличию связей металл–металл эти соединения проявляют совершенно новые свойства. Часто эти комплексы невозможно описать в терминах двухэлектронной двухцентральной связи, в общем случае к ним неприменимо правило 18 ВЭ.

16.1. Образование связей металл–металл и критерии их существования

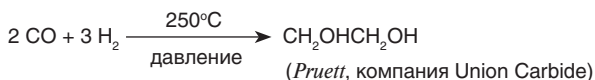
Согласно определению Коттона (*Cotton*, 1966), **кластерные соединения** представляют собой молекулы, в которых ограниченная группа атомов металла удерживается вместе исключительно или по крайней мере в значительной степени за счет **связей металл–металл**. Кроме того, в кластере могут также присутствовать мостиковые и терминальные **атомы неметаллов**.

С точки зрения структурной химии кластеры должны содержать как минимум три атома. Однако для формирования единого подхода к описанию химической связи в таких системах нам будет удобно рассмотреть также соединения, которые содержат только два атома. Мы не будем касаться кластеров непере-

ходных элементов (например, Pb_9^{4-} , Bi_5^{3+} , Te_4^{2+}), поскольку они не являются предметом изучения металлоорганической химии (не содержат связей $\text{M}-\text{C}$).

Кроме интересных структурных особенностей кластеры металлов проявляют крайне важные для их практического **применения** свойства.

- $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ является эффективным **гомогенным катализатором** в синтезе по Фишеру–Тропшу:



- Фазы Шеврёля (*Chevrel*) MMo_6S_8 (например, PbMo_6S_8) сохраняют **сверхпроводимость** даже в сильных магнитных полях. Это является исключительно важным при производстве электромагнитов с высокой напряженностью магнитного поля (*Sienko*, 1983).
- Некоторые кластеры с четверной связью металл–металл проявляют интересные **фотохимические** свойства, что позволяет использовать их для преобразования солнечной энергии (*Gray*, 1981).
- Кластерные единицы Fe_4S_4 входят в состав исключительно важного **окислительно-восстановительного фермента** ферредоксина (с. 545).

Кластеры переходных металлов можно разделить на четыре класса (из которых только последний будет рассмотрен в этой книге):

«Голые» кластеры состоят из свободных от лигандов атомов металла с низкой степенью агрегации. Они существуют только при низких температурах в инертных матрицах и могут быть изучены с помощью физико-химических методов (*пример: Ag₆, Seff*, 1977). Особый интерес в этом случае вызывает вопрос о том, каков минимальный размер кластера, при котором он будет повторять свойства макроскопического металла.

Электроны в зоне проводимости металла проявляют свойства частицы и волны, причем соответствующая длина волны составляет несколько нанометров. Если размер частицы металла уменьшается до нанометрового размера, то волновые свойства электронов угасают. В этом случае корректно описывать электроны как частицы, занимающие дискретные энергетические уровни (так называемые **квантовые точки**). Таким образом, в наноразмерных частицах металла происходит переход металл — неметалл, т. е. делокализованные зонные структуры металла превращаются в квантованные энергетические уровни гигантских молекул. Подобные переходы можно моделировать на примере кластеров $\text{M}_{10-1000}$, что позволяет использовать методы кластерной химии для изучения и конструирования материалов.

Покрытые кластеры. Высокая реакционная способность кластеров может быть подавлена при окружении «голого» кластера лигандной оболочкой, которая насыщает свободные валентности на поверхности металла и блокирует взаимодействия металл–металл с соседними кластерными фрагментами. *Пример: Au₅₅(PPh₃)₁₂C₆ (Schmid*, 1992).

В качестве примера можно упомянуть рекордный наноразмерный кластер $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}$ (*Dahl*, 2000). Эта интересная структура, полученная при восстановлении $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$, состоит из центрального атома палладия, окруженного тремя концентрическими оболочками из Pd. Количество нестехиометрических карбонильных лигандов может достигать до 60.

Неорганические кластеры — это соединения, в которых кроме более или менее прочных связей металл–металл существуют мостики из атомов O, S или гало-

генов. При этом атомы металла имеют средние, низкие или даже смешанные степени окисления. *Пример:* $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, $[(\text{RS})_4\text{Fe}_4\text{S}_4]^{n-}$ ($4 \geq n \geq 1$) (см. учебники по неорганической химии).

Элементоорганические кластеры включают в себя полиядерные карбонилы металлов, алкилиденные и алкилидиновые комплексы, бинарные и смешанные циклопентадиенильные и ареновые комплексы. *Примеры:* $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$, $\text{Co}_2(\text{CR})_2(\text{CO})_6$, $[(\text{C}_6\text{H}_6)_3\text{Co}_3(\text{CO})_2]^+$. Степень окисления атомов металлов лежит между +1 и –1.

Предпочтительными условиями для образования **связей М–М** являются **низкие степени окисления** и **высокий атомный номер**, поскольку в этих условиях d-орбитали имеют значительную протяженность и соответственно хорошие возможности для перекрывания. Стремление к образованию связей М–М можно косвенным образом оценить по **высокой энтальпии атомизации металла**. В кластерных соединениях такие металлы сохраняют структурные особенности металлической решетки. Соответственно характерные свойства металлов как элементов проявляются и для больших кластерных молекул.

Аналогии между кластерами металлов и металлами:

- поглощение и отражение света (много близко расположенных энергетических уровней);
- восстановительные свойства (связь с металлической проводимостью);
- ковкость (широкий диапазон длин связей М–М).

На присутствие **связей М–М** указывает ряд характерных признаков:

Термохимические данные. Наличие химической связи М–М можно, в частности, определить с использованием термохимических величин. Из-за сложности, связанных с формулировкой корректных уравнений, описывающих сгорание металлоорганических соединений, число экспериментально определенных энтальпий связи М–М относительно невелико (см. другие методы определения энтальпий связей, с. 23 и далее).

$$D(\text{M}\equiv\text{M}) \approx 400 - 600 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{ср. } D(\text{N}\equiv\text{N}) = 946 \text{ кДж/моль в } \text{N}_2;$$

$$D(\text{Mn}-\text{Mn}) = 160 \text{ кДж/моль в } \text{Mn}_2(\text{CO})_{10};$$

$$\text{ср. } D(\text{H}-\text{H}) = 454 \text{ кДж/моль в } \text{H}_2.$$

Длины связей $d(\text{M}-\text{M})$ из данных рентгеноструктурного анализа. При определении длины связи следует учитывать степень окисления металла, а также природу лигандов. Оценка порядка связи из структурных данных оказывается все более трудной задачей при увеличении порядка связи, так как при этом величина сокращения длины связи уменьшается. *Примеры:*

	$d(\text{Mo}-\text{Mo})$	$d(\text{Mo}=\text{Mo})$	$d(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$	$d(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$
Кластер	272 пм	242 пм	222 пм	210 пм
Металлический Мо	278 пм			

Спектральные данные. Мерой силы связи является также частота валентных колебаний $\nu(\text{M}\equiv\text{M})$ в рамановском спектре. *Примеры:*

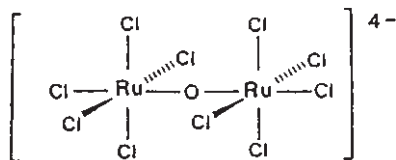
$\nu(\text{Cr}\equiv\text{Cr})$
556 cm^{-1}

$\nu(\text{Mo}\equiv\text{Mo})$
420 cm^{-1}

$\nu(\text{Re}\equiv\text{Re})$
285 cm^{-1}

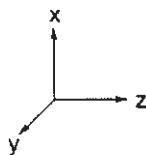
Если учесть большие массы участвующих в колебаниях атомов металлов, частота этих колебаний удивительно высока.

Магнитные свойства. По определению Коттона понятия «кластер» предполагается наличие связи металл–металл (без оценки силы этой связи). Поэтому, в принципе, олигоядерные комплексы с очень слабым взаимодействием металл–металл также попадают в категорию кластеров. В этих случаях взаимодействия $\text{M}-\text{M}$ определяют магнитные свойства соединения. Переход от «настоящей» химической связи к обменному взаимодействию (спариванию спинов электронов) происходит постепенно и грань между этими явлениями остается вопросом терминологическим. Например, сильное взаимодействие между двумя парамагнитными частицами $\text{Mn}(\text{CO})_5$ приводит к образованию диамагнитной молекулы $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с прямой связью металл–металл ($D(\text{Mn}-\text{Mn}) = 160$ кДж/моль). Однако диамагнетизм может возникать и в результате слабых взаимодействий: как прямого (*через пространство*), так и косвенного (*через связи*). Последний случай называют суперобменом; энергия такого взаимодействия, выраженная в виде констант обменного взаимодействия J , лежит в интервале 10^3-10^{-3} cm^{-1} ($1-10^{-6}$ кДж/моль). Величины J можно получить из данных магнитной восприимчивости или из спектров ЭПР. Суперобменный механизм можно проиллюстрировать на примере иона $[\text{Cl}_4\text{RuORuCl}_4]^{4-}$:



Изолированный атом $\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{d}^4)$ в октаэдрическом окружении имеет конфигурацию $(xy)^2(xz)^1(yz)^1$. Тем не менее, биядерный комплекс диамагнитен.

В этом случае взаимодействие в $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ осуществляется через неортогональные орбитали. Диамагнетизм аниона можно объяснить гипотезой о корреляции неспаренных электронов металла в области их перекрывания с полностью занятыми орбиталями мостикового лиганда (**a**). В результате спины электронов на двух атомах металла становятся антипараллельными (**антиферромагнитное связывание**). Альтернативное описание (**b**) представляет это как взаимодействие типа $4e3s$, которое приводит к низкоспиновому состоянию для биядерного комплекса:



Аналогично для комбинации $2\text{M}(\text{d}_{yz}) + \text{O}(\text{p}_y)$.

a

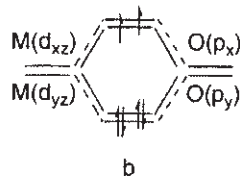
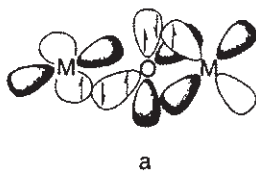
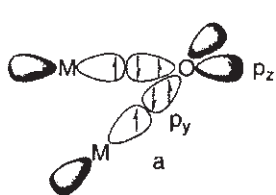
b

Следует подчеркнуть, что в этом случае имеет место диамагнетизм без прямого взаимодействия (связи) М—М.

С другой стороны, если мостик М—О—М построен из ортогональных орбиталей, то спаривание спинов в области перекрывания и корреляция спинов в области ортогональности приводят к параллельной ориентации неспаренных электронов на атомах металлов (**a**) (ферромагнитное взаимодействие). При альтернативном описании (**b**) (две ортогональные трехэлектронные двухцентровые связи $3e2c$) предполагается, что в биядерном комплексе образуется пара вырожденных антисвязывающих молекулярных орбиталей, которые согласно правилу Хунда заняты двумя неспаренными электронами. В соответствии с этим наблюдается высокоспиновое состояние:

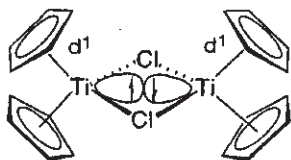
обменное σ -взаимодействие или обменное π -взаимодействие

триплет



Термины «ферромагнитный» и «антиферромагнитный» изначально служили для описания поведения структуры твердого тела, однако в дальнейшем их все чаще использовали для описания магнетизма на молекулярном уровне. Для объяснения уменьшения или исчезновения магнитного момента в полиядерном комплексе, состоящем из фрагментов с неспаренными электронами, следует учитывать возможный вклад трех механизмов (прямого и непрямого антиферромагнитного, а также непрямого ферромагнитного). Значительная часть работ в области молекулярной магнетохимии связана с определением относительных вкладов этих механизмов. В качестве общего критерия можно отметить, что при достаточном сближении взаимодействующих центров прямые взаимодействия более эффективны, чем не прямые, причем антиферромагнитное взаимодействие сильнее, чем ферромагнитное (см. *Gerloch*, 1979). Неопределенность может возникнуть в случае полиядерных комплексов с мостиковыми лигандами, в которых расстояние М—М находится в диапазоне 300—500 пм. В этом случае вклады прямого и непрямого антиферромагнитного взаимодействия сравнимы по величине и решение о доминировании одного из механизмов равносильно решению о существовании или отсутствии связи металл—металл.

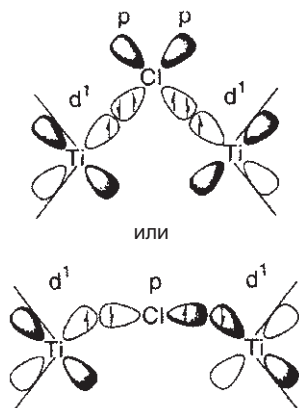
Более сложен магнетизм биядерного комплекса $[\text{Cr}_2\text{TiCl}]_2$ (*Martin*, 1965, *Stucky*, 1977). Магнитные свойства этого соединения зависят от температуры, причем синглетное состояние преобладает при низкой температуре, тогда как триплетное более заселено при высокой температуре. Энергия обменного взаимодействия в этом случае равна $J = -111 \text{ см}^{-1}$ (1,33 кДж/моль), что сравнимо с энергией теплового движения молекул при комнатной температуре. Это наблюдение само по себе не говорит ничего о механизме взаимодействия, для которого возможны следующие варианты:



Обмен

Прямой механизм
(через пространство),
антиферромагнитное
взаимодействие

$d(\text{Ti} \cdots \text{Ti}) = 395 \text{ пм}$
ср.:
 $d(\text{Ti} - \text{Ti})_{\text{металл}} = 290 \text{ пм}$
 $r(\text{Ti}^{3+}) = 69 \text{ пм}$



Суперобмен
Непрямой механизм (через связь),
ферромагнитное взаимодействие

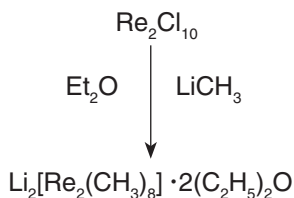
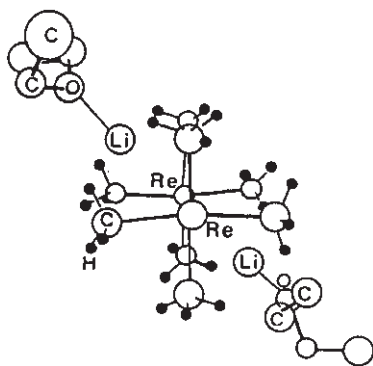
Суперобмен
Непрямой механизм (через связь),
антиферромагнитное взаимодействие

Структурные особенности и магнитные свойства больших кластеров помимо прочего крайне интересны для создания материалов с заданными характеристиками, в частности молекулярных ферромагнетиков (см. с. 483 и далее).

В следующих разделах мы рассмотрим с позиций металлоорганической химии кластеры, содержащие несколько атомов переходных металлов. В обозначении “*n*-ядерный” *n* соответствует числу атомов металла в остове кластера.

16.2. Биядерные кластеры

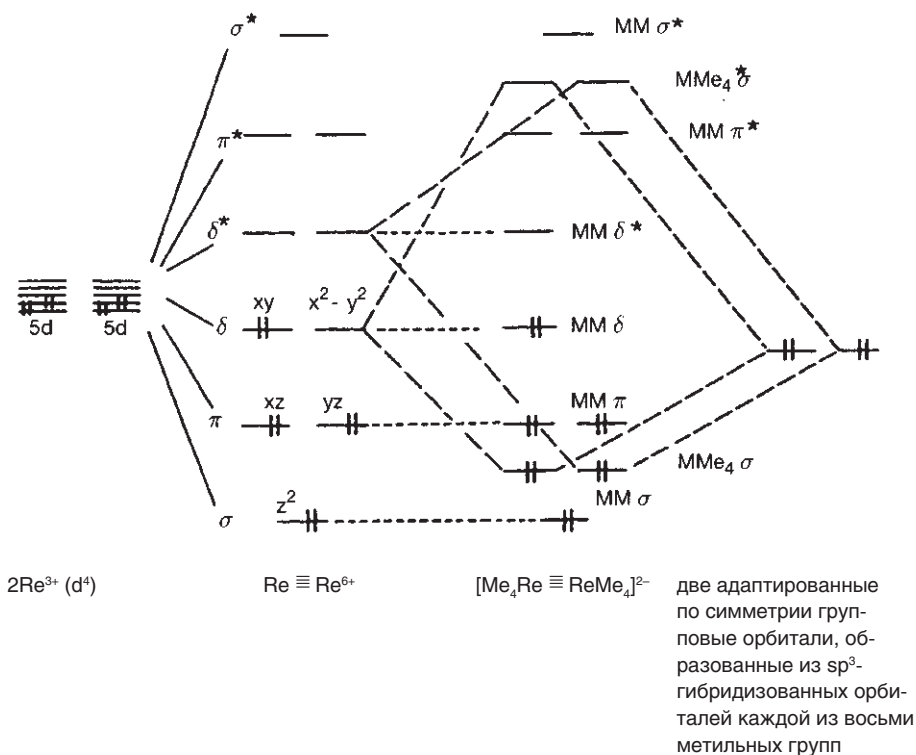
Металлоорганический аналог хорошо известного иона $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ был впервые описан Коттоном и Уилкинсоном (*Cotton, Wilkinson*) в 1976 г.



Соединение красного цвета, чувствительное к воздуху и влаге, стабильно при комнатной температуре. $d(\text{Re} \equiv \text{Ru}) = 218$ пм, ср.: $d(\text{Re}-\text{Ru}) = 274$ пм (в металлическом рении).

Короткие расстояния Re—Re и заслоненная конформация (симметрия D_{4h}) хорошо согласуется с присутствием четырехкратной связи с δ -компонентой. Заторможенная конформация (D_{4d}) должна быть более предпочтительна для $\text{L} = \text{CH}_3$, чем для $\text{L} = \text{Cl}^-$, из-за большего стерического отталкивания лигандов. Несмотря на это ионы $[\text{Re}_2\text{Me}_8]^{2-}$ и $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ имеют симметрию D_{4d} .

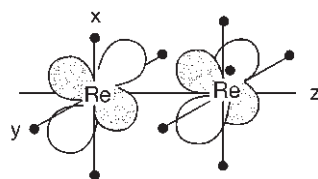
Качественная диаграмма МО для $[\text{Re}_2(\text{CH}_3)_8]^{2-}$, а также изоструктурных и изоэлектронных комплексных ионов $[\text{M}_2(\text{CH}_3)_8]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) приведена ниже (Cotton, 1978):



При рассмотрении схемы следует учитывать следующие аспекты:

- Здесь рассмотрены только Re(5d) атомные орбитали.
- Сближение двух атомов Re расщепляет базис d-орбиталей на уровни

(σ, σ*)	(π, π*)	(δ, δ*)
d _{z²}	d _{xz} , d _{yz}	d _{x²-y²} , d _{xy}



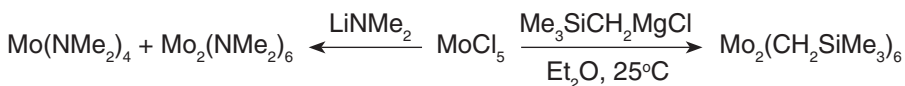
Перекрытие уменьшается

Расщепление пар соседних орбиталей металла, имеющих подходящую симметрию, уменьшается

- Одна компонента каждой δ,δ*-пары взаимодействует с подходящей по симметрии групповой орбиталью из восьми CH₃-лигандов; другие δ,δ*-компоненты образуют δ-связь Re–Re.

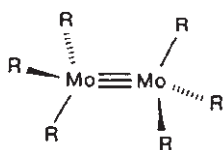
Дополнительный вклад в связь $\text{Re}-\text{CH}_3$ обеспечивается примешиванием атомных орбиталей $\text{Re}(6s, p_x, p_y)$. Заполнение связывающих МО δ -компоненты связи $\text{M}-\text{M}$ приводит к заслоненной конформации иона $[\text{Re}_2(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ и его аналогов. Скручивание вокруг оси связи $\text{Re}-\text{Re}$ влечет за собой уменьшение перекрывания орбиталей $\text{Re}(d_{xy})$ и таким образом приводит к уменьшению энергии связи.

Представители другого важного класса биядерных кластеров M_2R_6 наоборот имеют скошенную конформацию.



(Chisholm, 1974)

(Wilkinson, 1972)

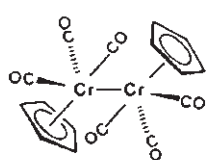


$\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$

Структура $\text{Mo}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6$ в кристалле, локальная симметрия D_{3d} (идеальная). $d(\text{Mo}=\text{Mo}) = 217$ пм; ср.: $d(\text{Mo}-\text{Mo})_{\text{металл}} = 278$ пм.

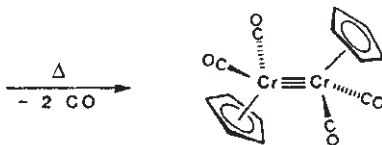
Тройную связь $\text{Mo}=\text{Mo}$ между двумя ионами $\text{Mo}^{3+}(d^3)$ можно описать в терминах электронной конфигурации как $(\sigma_z)^2(\pi_{xz})^2(\pi_{yz})^2$. Как и для связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$, такая конфигурация приводит к цилиндрической симметрии распределения электронной плотности вдоль оси z . В соответствии с этим энергия связи $\text{M}=\text{M}$ не изменяется при вращении вокруг этой оси, а скошенная конформация образуется за счет отталкивания лигандов.

Образование кратной связи металл—металл из одинарной иногда происходит самопроизвольно при диссоциации лигандов:



Комплекс с 18 ВЭ

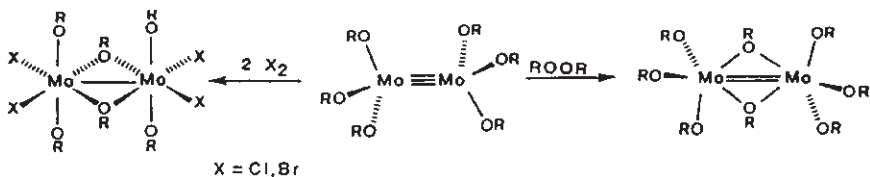
Стерически напряженный



Комплекс с 18 ВЭ

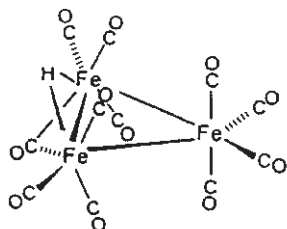
Без стерического напряжения

Напротив, **уменьшение** порядка связи $\text{M}-\text{M}$ происходит при окислительном присоединении:

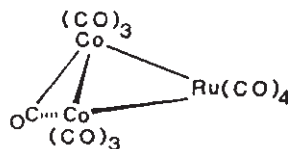


16.3. Трехъядерные кластеры

Примеры треугольного расположения M_3 :



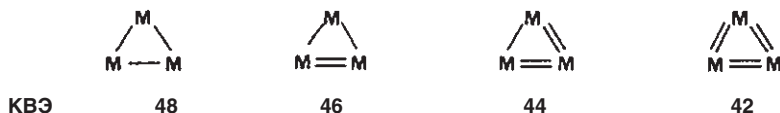
$[HFe_3(CO)_{11}]^-$ получают из $Fe_3(CO)_{12}$ по основной реакции Хибера.



$RuCo_2(CO)_{11}$ получают из $Ru_3(CO)_{12}$ и $Co_2(CO)_8$

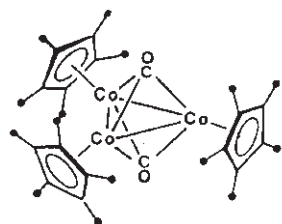
Применение правила 18 ВЭ для треугольных кластеров M_3 приводит к следующим «магическим числам» валентных электронов:

магическое число, или число кластерных валентных электронов (КВЭ)

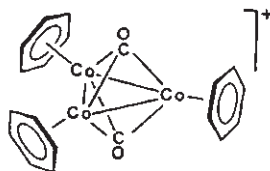


«магическое число» (КВЭ) = $18 \times 3 - 2 \times k$, где k — число связей металл—металл.

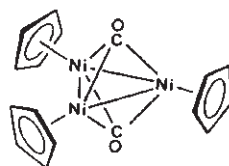
Из этой схемы вытекает, что в зависимости от порядка связи металл—металл треугольные кластеры M_3 могут иметь довольно различающиеся числа валентных электронов КВЭ (Σ ВЭ). При этом иногда встречаются даже нечетные значения КВЭ (Dahl, 1986):



46 ВЭ
из $C_5Me_5Co(CO)_2$, воздействие $h\nu$

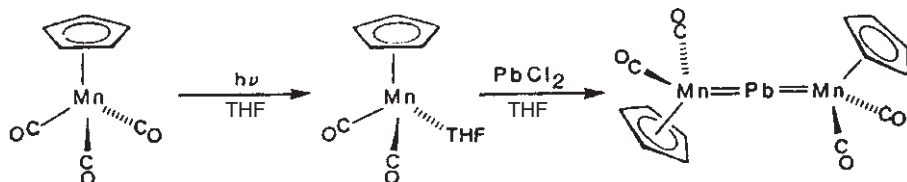


48 ВЭ
из $Co_2(CO)_8$, C_6H_6 , $AlBr_3$



49 ВЭ
из $(C_5H_5)_2Ni$, $Ni(CO)_4$

Соединения с линейным фрагментом M_3 и анти-конформацией получают следующим путем (Herrmann, 1985):



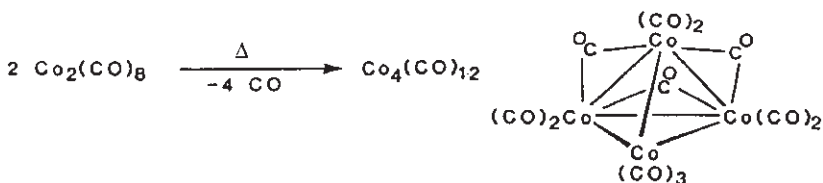
Родственные комплексы с фрагментом $\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}$, были получены Вайсом (*Weiss*, 1981). Принцип изоляльной аналогии (с. 546) указывает на сходство между $[\text{CrMn}(\text{CO})_2]_2\text{Pb}$ и CO_2 :



16.4. Тетраядерные кластеры

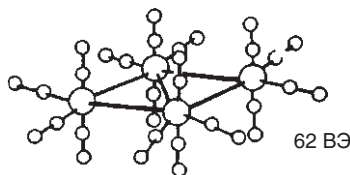
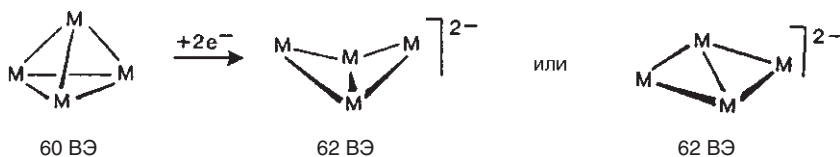
Бинарные карбонилы металлов

Для кластеров M_4 наиболее характерна структура тетраэдра.



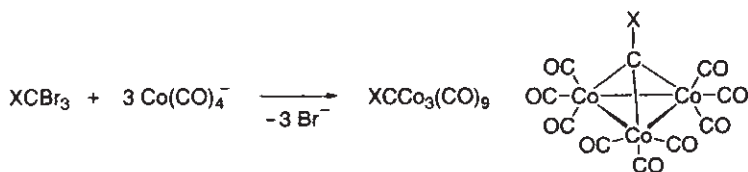
Для образования тетраэдрического кластера M_4 **магическое число** должно быть равно $18 \times 4 - 2 \times 6 = 60$. Мостиковая (для $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$) или линейная (для $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$) конфигурация CO-лигандов не влияет на суммарное число ВЭ.

Увеличение КВЭ (Σ ВЭ) свыше соответствующего «магического числа», как правило, приводит к **раскрытию кластера**:



«Кластер-бабочка»
Пример такой структуры —
анион $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ (*Churchill*, 1967)

Алкилидиновые кластеры

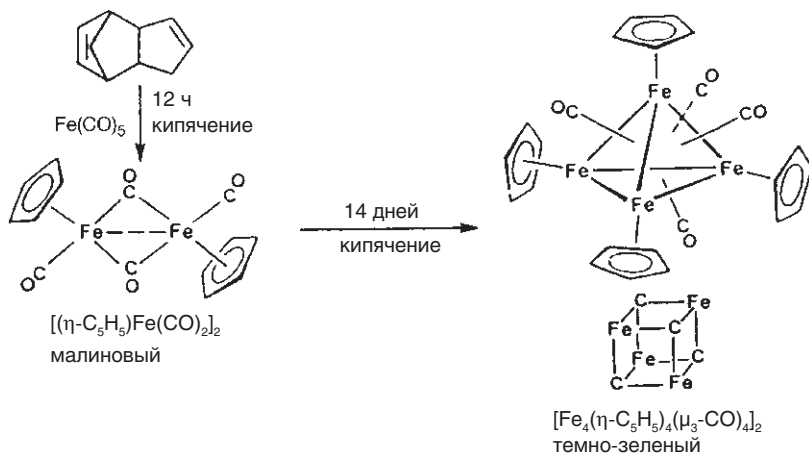


X — галоген, водород или органический радикал.

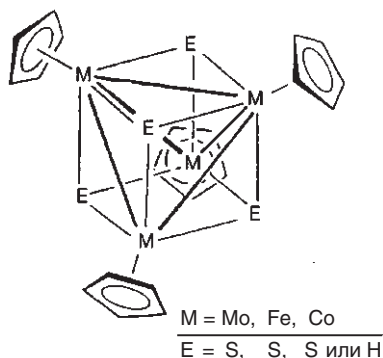
Для этого тетраэдрического кластера M_3C реализуется **магическое число** $18 \times 3 + 8 \times 1 - 2 \times 6 = 50$. Магическое число ниже, чем для кластера M_4 , поскольку в образовании кластера участвует элемент главной группы, для которого необходимо только 8 (а не 18) электронов.

Кубановые кластеры $Sr_4M_4(\mu_3-L)_4$

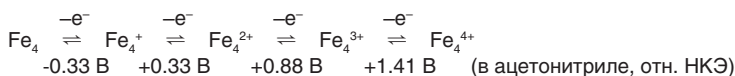
Четыре μ_3 -лиганда, которые покрывают треугольные грани тетраэдра M_4 , вместе образуют куб. В комплексах переходных металлов в качестве μ_3 -лигандов в основном участвуют CO:



В случае $\mu_3-L = S^{2-}$ образуются **кубановые кластеры** $[M_4(\eta-C_5H_5)_4(\mu_3-S)_4]$, которые получают из соответствующих циклопентадиенил-карбонильных комплексов металлов и серы или циклогексенсульфида. Существует также несколько примеров соединений, в которых в качестве μ_3-L -лиганда выступает атом водорода. В частности, недавно с помощью дифракции нейтронов были получены точные структурные параметры для кластера $Co_4(C_5Me_4Et)_4(\mu_3-H)_4$ (Bai, 2004). Структура фрагмента Co_3H может служить моделью водорода, хемосорбированного на поверхности металлического кобальта.



Данные **циклической вольтамперометрии** показывают, что в серосодержащих кластерах Fe_4 , а именно в $[Fe_4(\eta-C_5H_5)_4(\mu_3-S)_4]$, реализуются четыре обратимые стадии окисления–восстановления. При этом тетраэдрическая структура Fe_4 сохраняется:



Все стадии окисления сопровождаются возрастающим искажением кубанового остова (Dahl, 1977). Однако мёссбауэровские спектры ^{57}Fe показывают, что все четыре атома железа остаются эквивалентными. Этот результат свидетельствует о делокализации связей в остова Fe_4 .

Интерес к кластерам состава M_4S_4 обусловлен их сходством с активными центрами **редокс-протеинов** (ферредоксин, рубредоксин) и, возможно, нитрогеназы.

Дополнение 11. Структура и связывание в кластерах, изоlobalная аналогия

В настоящий момент создать общую теорию, которая описывала бы все типы кластеров и все соединения со связью металл–металл, не представляется возможным. Поэтому был предложен ряд частных подходов (Owen, 1988; Mingos, 1990):

- правило 18 ВЭ (Сиджвик), «магические числа»
- теория скелетных электронных пар (СЭП) (Уйд, Мингос)
- Изоlobalная аналогия (Р. Хоффман)
- Плотнейшая упаковка (решетки металлов)

Размер кластера	M_n
маленький	$n \approx 2 - 6$
средний	$n \approx 4 - 12$
большой	$n > 12$

Успех в применении этих подходов зависит от класса соединения и от размера кластера. Оценка эффективности моделей требует глубоких знаний в описательной металлоорганической химии и выходит за рамки этой книги. В следующем разделе эти соображения будут проиллюстрированы несколькими примерами. Правило 18 ВЭ (с. 250 и далее) и правила Уйда (с. 94) мы уже рассматривали ранее.

Изоlobalная аналогия

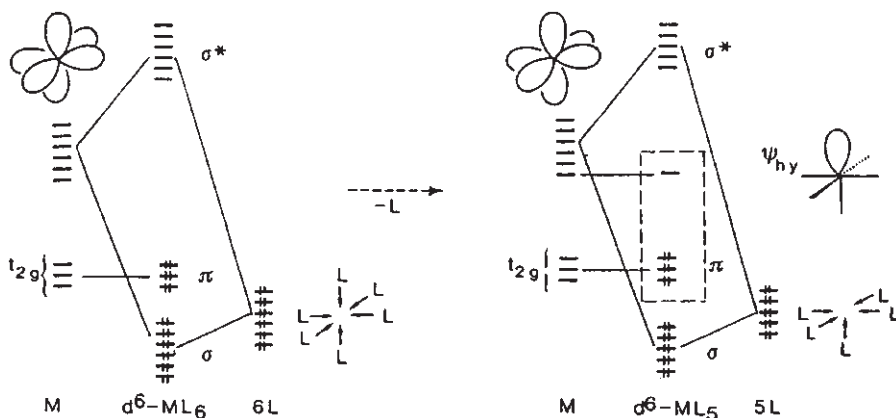
Применение теории скелетных электронных пар (правила Уйда) *a priori* требует разделения орбиталей металла на связывающие скелет (остов) и связывающие лиганд. Такое деление условно и зависит от оценки рассматриваемой молекулы экспериментатором. Альтернативный подход был предложен Р. Хоффманом, который рассчитал **связывающие характеристики граничных орбиталей кластерного фрагмента ML_n** с использованием расширенного метода Хюккеля и сравнил их с соответствующими данными для структурных единиц CH_i и VH_m .

- Определение: «Два фрагмента являются **изоlobalными**, если число, свойства, симметрия, приближительная энергия и форма их граничных орбиталей, а также число электронов их занимающих, является сходным — не идентичным, но сходным».

Например, CH_3 изоlobalен ($\leftarrow \sigma \rightarrow$) $Mn(CO)_5$

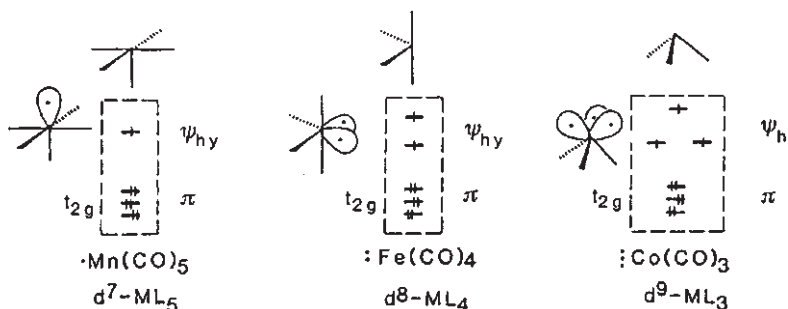
Символ $\leftarrow \sigma \rightarrow$ используется не только для фрагментов, но также для молекул, в состав которых они входят.

Стартовой точкой для определения изоlobalных свойств металлоорганических фрагментов является упрощенная схема МО октаэдрического комплекса. Удаление одного лиганда L превращает связывающую σ -МО комплекса ML_6 в несвязывающую граничную орбиталь ψ_{hy} фрагмента ML_5 :

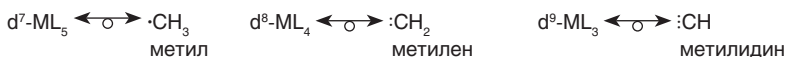


Удаление двух лигандов L создает две граничные орбитали ψ_{hy} , а удаление трех лигандов L — три:

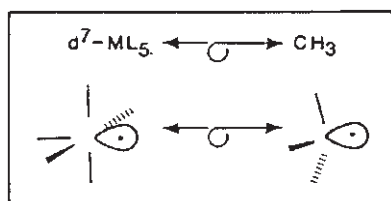
Фрагмент структуры:



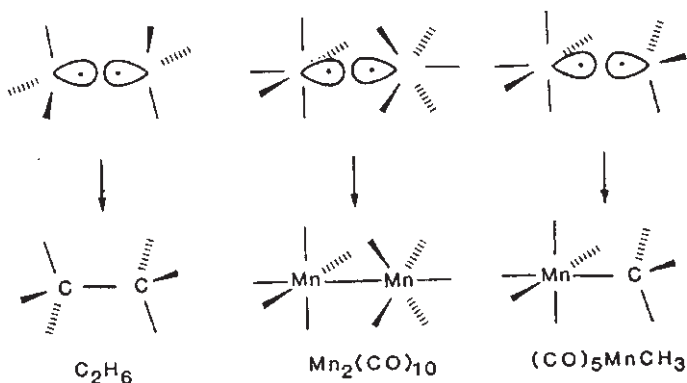
Граничные орбитали t_{2g} и ψ_{hy} заполнены n электронами центрального атома металла (в конфигурации d^n). Это приводит к тому, что $\text{Mn}(\text{CO})_5$ обладает одной, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ двумя, а $\text{Co}(\text{CO})_3$ тремя орбиталями, каждая из которых занята одним электроном. Эти металлоорганические фрагменты имеют изообальные органические аналоги:



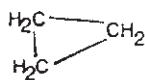
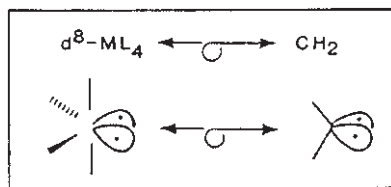
Изообальная аналогия позволяет проводить единообразное рассмотрение неорганических, органических и металлоорганических структур:



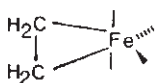
Подразумевается аналогия следующих соединений:



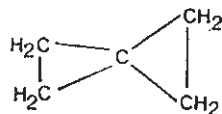
Поэтому представленные ниже вещества родственны:



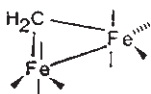
C_3H_6 (циклопропан)



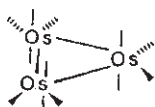
$(C_2H_4)Fe(CO)_4$



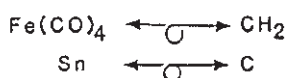
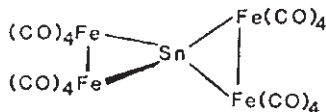
C_5H_8 (спиро[3.3]пентан)



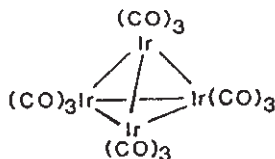
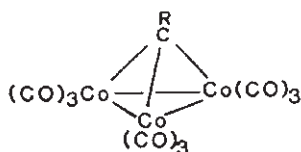
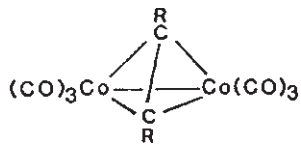
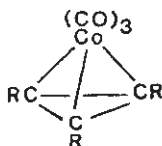
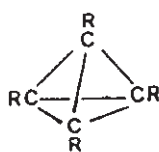
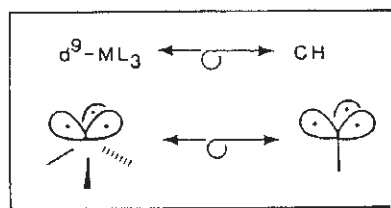
$(\mu-CH_2)Fe_2(CO)_8$



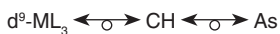
$Os_3(CO)_{12}$



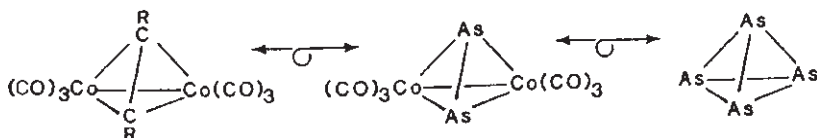
Это приводит к серии аналогичных кластеров:



Молекулы P_4 , As_4 и Sb_4 также можно включить в этот большой ряд:

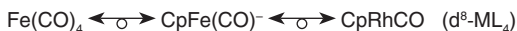


Поэтому следующие тетраэдры аналогичны:



Структурные отношения между боранами и карборанами (с. 96 и далее) следуют из **изоlobalь-ной аналогии** $\text{BH}^- \longleftrightarrow \text{CH}$.

Включение лиганда $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, который является донором трех π -электронных пар и формально занимает три координационных места, дает следующую аналогию:

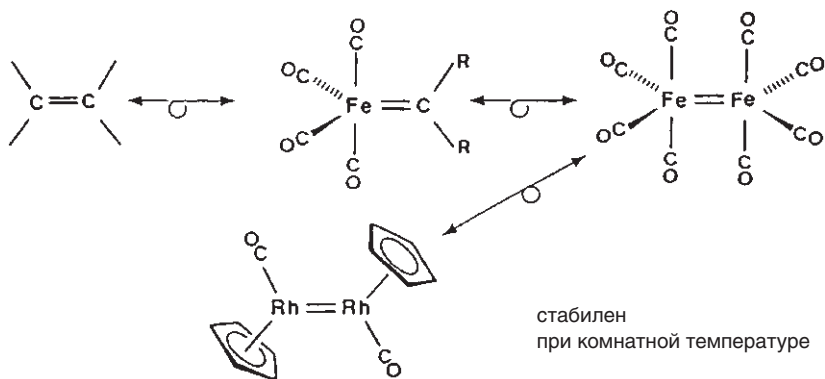


Поэтому следующие молекулы также являются родственными:

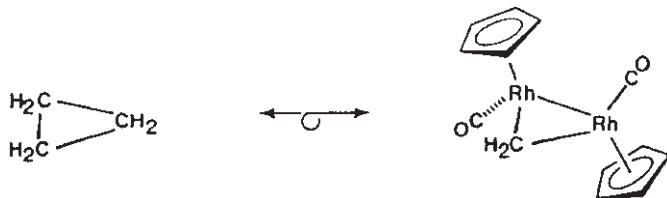
алкен

алкилиденный
комплекс

карбонил металла (стабилен
только в матрице при низкой
температуре)



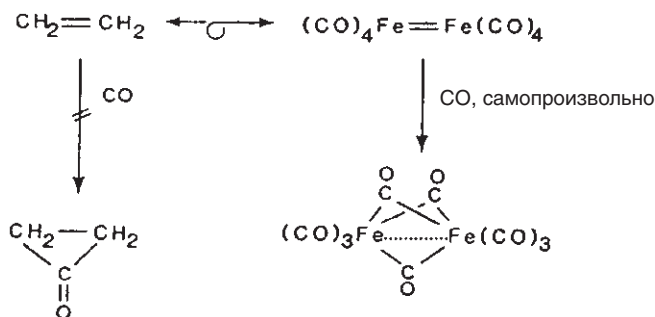
Можно также провести аналогию между циклопропаном и μ -алкилиденными комплексами:



Область изоlobalьных аналогий значительно расширяется, если ввести взаимную заменяемость σ -донорных лигандов и электронных пар атомов металла:

Органический фрагмент	Координационное число металла, на котором основывается конструирование изоlobalьного фрагмента				
	9	8	7	6	5
CH_3	$d^1\text{-ML}_8$	$d^3\text{-ML}_7$	$d^5\text{-ML}_6$	$d^7\text{-ML}_5$	$d^9\text{-ML}_4$
CH_2	$d^2\text{-ML}_7$	$d^4\text{-ML}_6$	$d^6\text{-ML}_5$	$d^8\text{-ML}_4$	$d^{10}\text{-ML}_3$
CH	$d^3\text{-ML}_6$	$d^5\text{-ML}_5$	$d^7\text{-ML}_4$	$d^9\text{-ML}_3$	

Не все приведенные выше гипотетические фрагменты имеют реальные аналоги. В качестве предостережения следует также подчеркнуть, что применение изоlobalьного принципа не обязательно позволяет создать стабильные молекулы. Так, согласно сходству $\text{CH}_2 \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$, можно предсказать существование молекул $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{Fe}(\text{CO})_4$. Однако $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ был обнаружен только в низкотемпературной матрице, он легко присоединяет CO, давая стабильную молекулу $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Poliakoff, 1986). Его аналог циклопропанон, с другой стороны, не образуется самопроизвольно из $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и CO. Этот пример указывает на ограничения в использовании органических и элементоорганических изоlobalьных фрагментов при создании молекулы из строительных блоков. Так, аналогия между циклопропаном и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ предполагает наличие в последнем связи Fe—Fe, что является спорным согласно современным расчетным данным (с. 329).

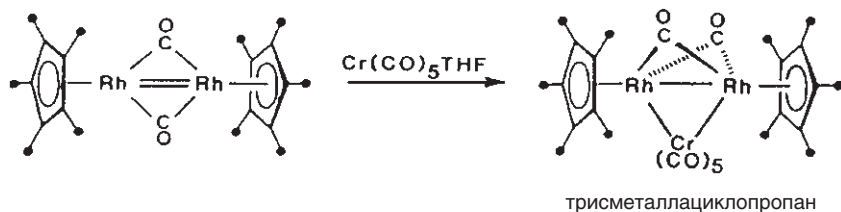


16.5. Общие подходы к синтезу кластеров

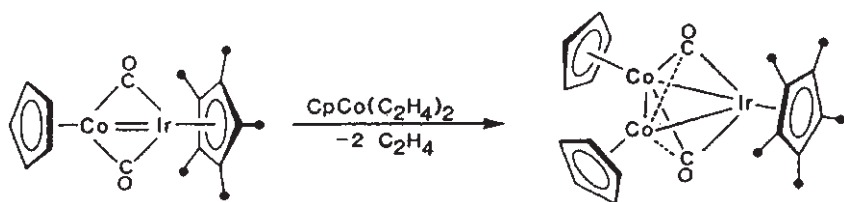
В отличие от образования связи углерод—углерод методы синтеза кластеров еще не развились до уровня, когда можно делать далеко идущие обобщения. Довольно много новых кластеров получено случайно, а написание стехиометрических уравнений образования таких молекул сопряжено с трудностями. Классическая процедура синтеза высших кластеров — термическая агрегация более малых предшественников — часто страдает многообразием образующихся продуктов и соответственно низкими выходами. Более рациональным методом является сборка кластеров из фрагментов с необходимыми характеристиками граничных орбиталей. Поскольку структурная химия кластеров металлов весьма своеобразна, роль органической химии как поставщика идей для разработки методов синтеза ограничена. Далее кратко описаны некоторые перспективные подходы. Они сгруппированы по типу реакции: образование, расширение и обмен.

1. Образование кластеров из кратных связей M=M и M,C

- Присоединение аналогов карбенов к связи M=M (Stone, 1983)



Согласно изоlobalьной аналогии $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO}) \longleftrightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5 \longleftrightarrow \text{CH}_2$ эта реакция соответствует образованию циклопропана из этилена и метилена.



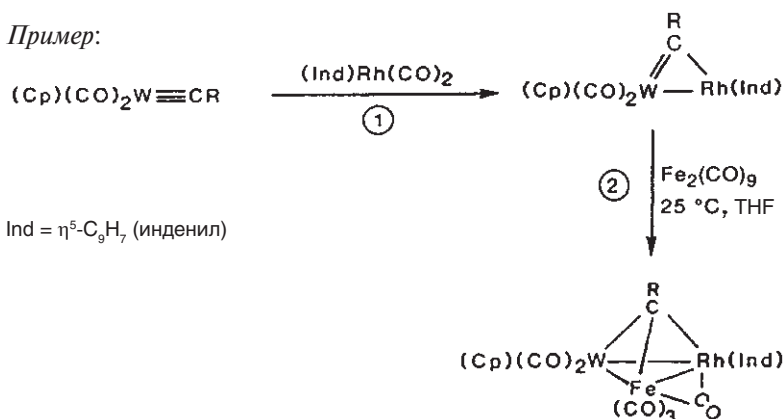
Оба лиганда CO участвуют в несимметричном мостиковом связывании (Herrmann, 1985).

- Присоединение аналогов карбенов к связям $\text{M}\equiv\text{C}$ и $\text{M}=\text{C}$ (Stone, 1982).

Принцип:



Пример:



В реакции ① фрагмент $(\text{Ind})\text{Rh} \{d^8\text{-ML}_3\}$ ведет себя как карбен, хотя ранее говорилось (с. 548), что аналогом карбена являются частицы $d^8\text{-ML}_4$. Склонность поздних переходных металлов (d^8 , d^{10}) образовывать стабильные комплексы с 16 ВЭ приводит к такому **дополнению в классификации изоlobalьных фрагментов**. Фрагменты $d^8\text{-ML}_3$ и $d^{10}\text{-ML}_3$ также проявляют свойства карбенов и могут присоединяться к кратным связям.

Аналоги карбенов

$d^8\text{-ML}_4$

$\text{Cp}(\text{CO})\text{Co}, (\text{CO})_4\text{Fe}$

$d^6\text{-ML}_5$

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}, (\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}$

Но также (для поздних переходных металлов)

$d^8\text{-ML}_3$

$\text{CpRh}, (\text{acac})(\text{CO})\text{Ir}$

$d^{10}\text{-ML}_2$

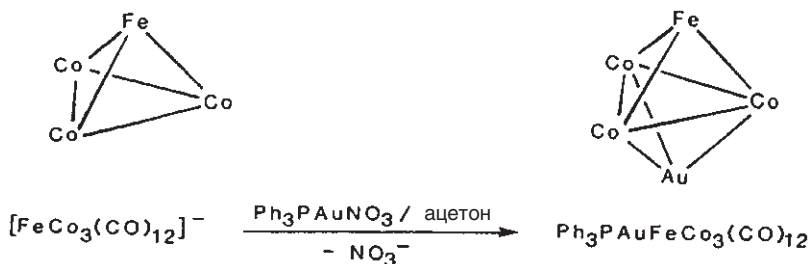
$(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}, (1,5\text{-COD})\text{Pt}$

Кластер, образующийся в реакции ②, содержит три различных переходных металла и является хиральным. Соединения этого типа имеют очень высокие величины оптического вращения (до 10^4 градусов).

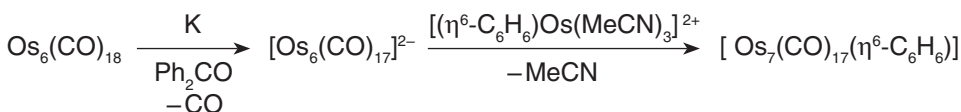
2. Расширение кластера

• Покрытие карбонилметаллатов

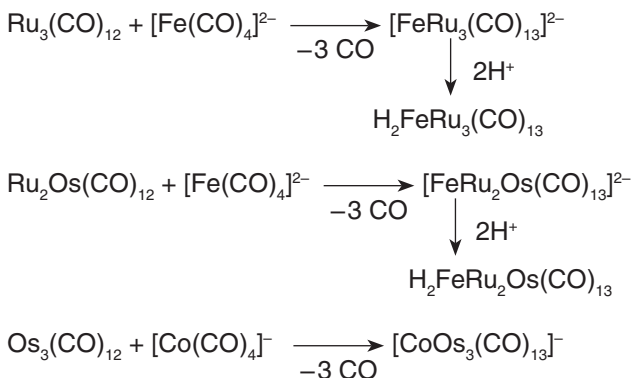
Частицы H и Ph_3PAu могут взаимно заменять друг друга в карбонилметаллатах ($\text{H}^+ \longleftrightarrow \text{Ph}_3\text{PAu}^+$). Примерами являются пары $(\text{CO})_4\text{CoH}$ и $(\text{CO})_4\text{CoAuPPh}_3$, $(\text{CO})_4\text{FeH}_2$ и $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{AuPPh}_3)_2$. Учитывая это, можно предложить метод синтеза кластеров золота исходя из карбонилметаллатов и Ph_3PAu^+ (Lauher, 1981):



Другие многочисленные «покрывающие» реагенты, такие как $[(\text{CO})_3\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-арен})\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^{2+}$, $[(\eta^6\text{-арен})\text{Os}(\text{MeCN})_3]^{2+}$, $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ и $[\text{Cu}(\text{PR}_3)]^+$ (Raithby, 1998), также пригодны для расширения кластеров. *Пример:*

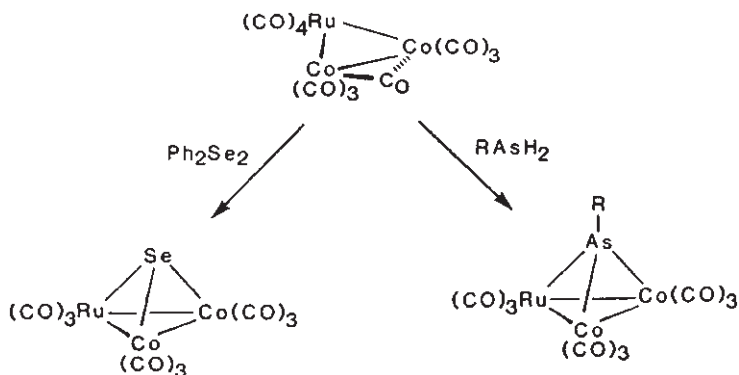


• Присоединение карбонилметаллатов к $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (Geoffroy, 1980)



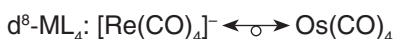
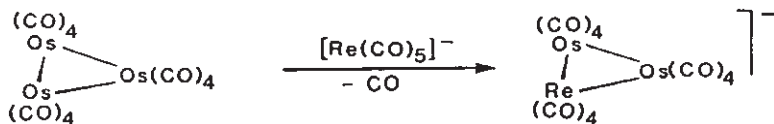
Таким способом можно перевести треугольные 48-ВЭ кластеры в тетраэдрические кластеры с 60 ВЭ, содержащие элементы Fe, Ru, Os и Co в различной комбинации. К сожалению, эти реакции редко протекают гладко и состав продуктов сильно зависит от температуры и продолжительности реакции.

- Расширение кластера с участием элементов главных групп (*Vahrenkamp*, 1983)

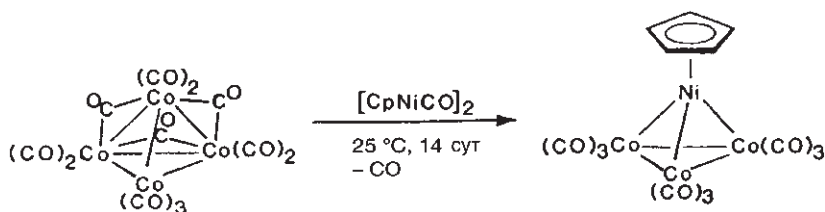


Изолобальная аналогия указывает на сходство кластера $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{AsR}$ и бинарного карбонила металла $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

3. Обмен металла с изолобальными фрагментами



(*Mays*, 1972)



(*Vahrenkamp*, 1982)

В отличие от пиролизических реакций, которые использовались на ранней стадии развития химии кластеров, реакции обмена металла протекают в мягких условиях и, следовательно, более селективны. В приведенных выше примерах решающим фактором является высокая нуклеофильность карбонилат-аниона $[\text{Re(CO)}_4]^-$ и высокая реакционная способность 17-ВЭ частицы CpNi(CO) (существующей в равновесии со своим димером). Исследование механизма обмена металла пока находится на ранней стадии. Из трех возможных последовательностей превращений — фрагментация/восстановление структуры кластера, элиминирование/присоединение или присоединение/элиминирование — последний вариант лучше всего подтвержден экспериментально (*Vahrenkamp*, 1985).

16.6. Пентаядерные и высшие кластеры

Для кластеров среднего размера с 5–10 атомами металла существует два различных способа установить соотношение между числом валентных электронов и структурой (Owen, 1988).

- Простейший подход состоит в распространении правила 18 ВЭ на олигоядерные комплексы с полиэдрической структурой, которая характерна для кластеров. При этом получаются «**магические числа**», которые характеризуют полиэдр. Поскольку электроны связи М–М считаются для обоих атомов металла, магическое число n -ядерного кластера меньше чем $18 \times n$:

$$\begin{array}{ccccc} \text{КВЭ} & = & 8 \times n & - & 2 \times k \\ & & \downarrow & & \downarrow \\ & & \text{число атомов ПМ} & & \text{число связей} \\ & & \text{(число вершин)} & & \text{(число граней)} \end{array}$$

Магическое
число

Для каждого элемента главной группы, включенного в остов кластера, для расчетов используется коэффициент 8 вместо 18.

Поскольку $k = (18 \times n - \Sigma \text{ВЭ})/2$, число граней и тип полиэдра можно рассчитать для заданных значений n и $\Sigma \text{ВЭ}$.

$\Sigma \text{ВЭ}$	Полиэдр	$\Sigma \text{ВЭ}$	Полиэдр
18	моноядерный комплекс	84	двухшапочный тетраэдр
48	треугольник	86	октаэдр
60	тетраэдр	90	тригональная призма
72	тригональная бипирамида	112	квадратная антипризма
74	квадратная пирамида	120	куб, кунееан

Для больших значений $\Sigma \text{ВЭ}$ могут возникнуть проблемы изомерии; так, для числа $\Sigma \text{ВЭ} = 120$ может быть реализована структура как куба, так и кунееана ($k = 12$).

На практике решается обратная задача — число валентных электронов определяется из формулы кластера ($\Sigma \text{ВЭ} = \text{электроны металла} + \text{число электронов, участвующих в связи металл–лиганд,} - \text{общий заряд}$). В большинстве случаев получают магическое число, которое позволяет предложить определенную пространственную структуру.

Примеры:

		$\Sigma \text{ВЭ}$	Структура
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$4 \times 9 + 12 \times 2$	60	тетраэдр
$\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$	$5 \times 8 + 15 \times 2 + 1 \times 4$	74	квадратная пирамида
$\text{Os}_6(\text{CO})_{16}(\text{CNBu})_2$	$6 \times 8 + 16 \times 2 + 2 \times 2$	84	двухшапочный тетраэдр
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	$6 \times 9 + 16 \times 2$	86	октаэдр
$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$	$6 \times 9 + 15 \times 2 + 1 \times 4 - (-2)$	90	тригональная призма

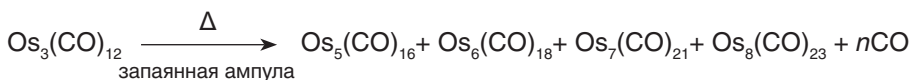
Этот подход основан на предположении о том, что в кластере присутствуют только простые связи $M-M 2e2c$ и каждый металл стремится к оболочке из 18 ВЭ. Число электронов уменьшается на 2 единицы для каждой двойной связи, однако, к сожалению, количество кратных связей изначально неизвестно. Кроме того, определение числа связывающих электронов лиганда также не является тривиальной задачей. Дополнительную трудность представляет стремление поздних переходных металлов принимать 16-ВЭ конфигурацию. И наконец, увеличение размера кластера приводит к высокой окислительно-восстановительной активности, а это в свою очередь означает, что структура кластера стабильна при нескольких близких состояниях окисления и **нечувствительна к электронной конфигурации**. Такое поведение — следствие делокализации в больших кластерах. Образно говоря, эти кластеры «дышат», т. е. могут принимать и отдавать электроны и менять при этом только свои размеры (длины связей), но не симметрию. Для еще больших кластеров, в которых дискретные энергетические уровни сливаются в непрерывные полосы, правила подсчета электронов более не работают (так как эти правила основаны на локализованной 18-ВЭ конфигурации).

- Альтернативный подход для определения структуры состоит в том, что d^x-ML_y -фрагменты остова «переводят» в соответствующие фрагменты ВН согласно **изоlobalьной аналогии**, а затем используют **правила Уэйда** (с. 94). Разнообразие геометрии кластеров требует расширения соотношений между числом вершин n , числом скелетных электронных пар (СЭП) и соответствующим структурным типом:

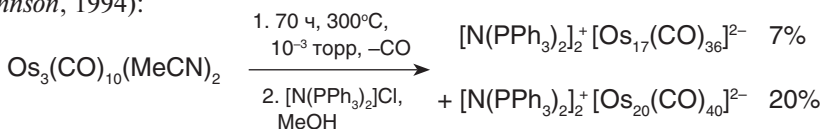
Скелетные электронные пары (СЭП)	Тип по Уэйду	Геометрия кластера
$n-1$	<i>супергиперклозо</i>	$(n-2)$ -полиэдр, две грани покрыты шапкой
n	<i>гиперклозо</i>	$(n-1)$ -полиэдр, одна грань покрыта шапкой
$n+1$	<i>клозо</i>	(n) -полиэдр, правильный
$n+2$	<i>нидо</i>	$(n+1)$ -полиэдр с одной вакантной вершиной
$n+3$	<i>арахно</i>	$(n+2)$ -полиэдр с двумя вакантными вершинами
$n+4$	<i>гипо</i>	$(n+3)$ -полиэдр с тремя вакантными вершинами

Далее мы кратко рассмотрим использование этого подхода.

Классический путь получения высших кластеров — **термически индуцированная агрегация** (Lewis, 1975):

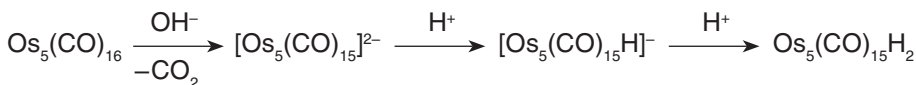


Этот метод сохраняет свое значение и в настоящее время. Так, например, был получен самый большой карбонильный анионный осмиевый кластер (Johnson, 1994):

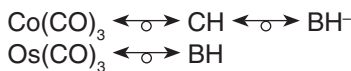
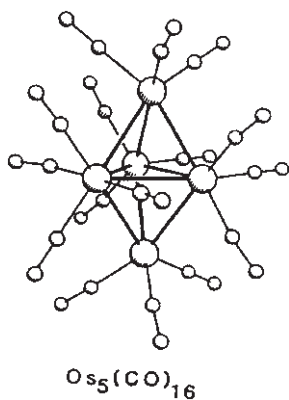


(структура: см. с. 561)

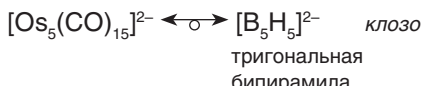
Лигандную сферу полученных соединений можно изменить **действием основания**:



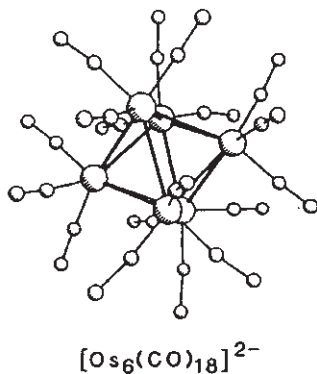
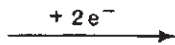
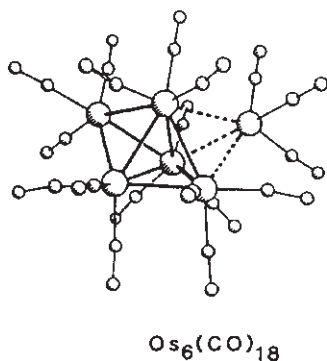
Применение правил Уэйда дает следующую аналогию:



Следовательно,



Скелет дианиона $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}]^{2-}$ также сохраняется в продуктах протонирования $[\text{Os}_5(\text{CO})_{15}\text{H}]^-$ и $\text{Os}_5(\text{CO})_{15}\text{H}_2$, а также в изoeлектронной нейтральной молекуле $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$.



гиперклизо

Молекуле $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ недостает одной электронной пары для правильной октаэдрической структуры по правилам Уэйда ($n = 6$). Поэтому образуется структура с большим числом контактов М–М – одношапочная **тригональная бипирамида**.

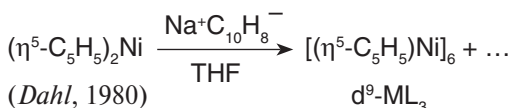
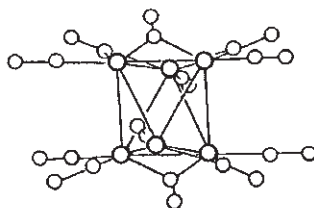
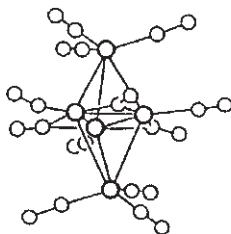
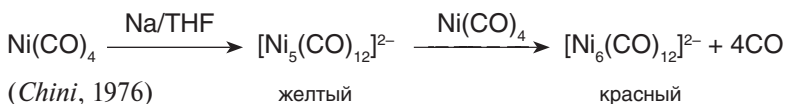
клизо

Ион $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ имеет **правильную октаэдрическую структуру**, поскольку имеет необходимое $(n+1)$ число скелетных электронных пар.

Соответственно:

- $\text{Os}_7(\text{CO})_{21}$ — одношапочный октаэдр из 6+1 атомов Os, *гиперклозо*
- $\text{Os}_8(\text{CO})_{23}$ — двухшапочный октаэдр из 6+2 атомов Os (проверено для изоэлектронного аниона $[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$), *супергиперклозо*

Еще одним методом синтеза кластеров средних размеров является **восстановительное агрегирование** моноядерных предшественников:



Надежность предсказаний структуры, основанных на аналогии карбонильных кластеров и борсодержащих полиэдров с одинаковым числом вершин, ограничена. В химии высших боранов преобладает **икосаэдрическая геометрия**; она также наблюдается и для элементного бора. В то же время **атомы переходных металлов в высших кластерах** имеют тенденцию **приобретать структуру плотнейшей упаковки**, соответствующей их кристаллической решетке в металлическом состоянии.

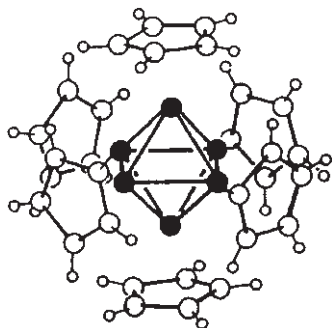
Уже в случае $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ сравнение с боранами приводит к противоречию. Этот кластерный анион имеет структуру тригональной бипирамиды, однако согласно изолобальной аналогии



такую *клозо*-структуру должен иметь анион $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{10}]^{2-}$, который так и не был получен.

Также противоречит правилам Уэйда (и правилам магического числа) кластер $[\text{CrNi}]_6$, который имеет суммарно 90 ВЭ, т. е. на две пары электронов больше, чем необходимо для его октаэдрической *клозо*-структуры:

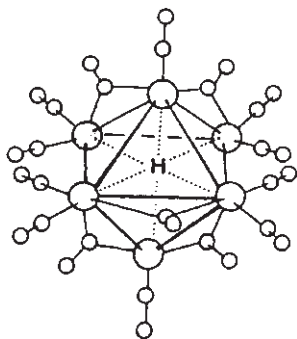
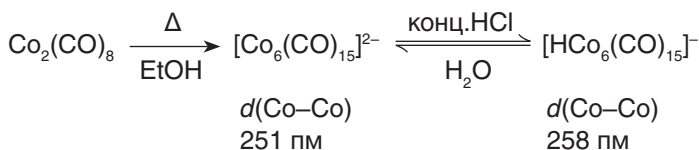




Аналогия между $[\text{CrNi}]_8$ и $[\text{B}_6\text{H}_6]^{6-}$ предполагает для кластера Ni_6 – вопреки экспериментальным данным – *арахно*-структуру, производную от квадратной антипризмы. Очевидно, что в этом случае решающим фактором являются **пространственные требования Ср-лигандов**, которые предпочитают симметричную *клозо*-структуру с минимальным стерическим отталкиванием. По-видимому, структура тригональной призмы (соответствующая магическому числу **90**) также чересчур перегружена. Этот пример иллюстрирует часто встречающуюся ситуацию конкуренции между электронными и стерическими факторами.

Полость в центре кластеров среднего размера имеет подходящие размеры для внедрения элементов H, B, C, N и P. Такие **интерстициальные атомы главных групп** увеличивают стабильность кластера. Следует отметить, что координационные числа для этих элементов могут быть совершенно необычными.

В качестве примера интересно рассмотреть строение и метод получения **гидридного кластера** $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ с интерстициальным атомом водорода (Longoni, Bau, 1979):

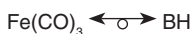


Структура кластерного аниона $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]^-$ получена методом дифракции нейтронов. Октаэдр Co_6 связывает десять терминальных лигандов CO, четыре несимметричных мостика CO и один симметричный мостик CO. Атом H легко покидает центр октаэдра Co_6 по мере повышения значения pH. В отличие от обычных карбонил-гидридных комплексов атом водорода в центре кластера сильно дезэкранирован ($\delta(^1\text{H}) = 23$ м.д.; см. с. 426).

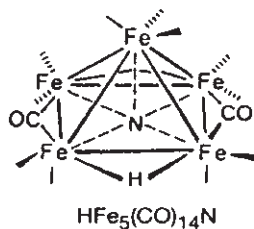
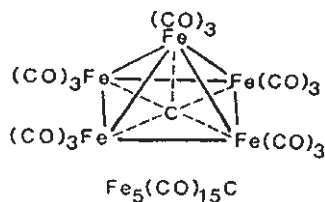
Октаэдрическая *клозо*-структура иона $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ (и гидридного кластера) соответствует правилам Уэйда вследствие аналогии



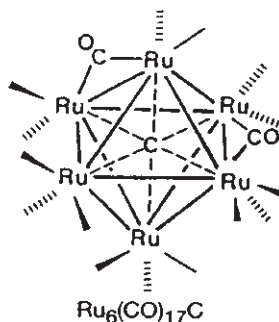
Карбидный кластер $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ образуется с низким выходом при нагревании $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ в углеводородных растворителях в присутствии алкинов, таких как 1-пентин (Hübel, 1962). Согласно данным ИК-спектроскопии мостиковые лиганды CO отсутствуют. Пентакоординированный атом C расположен слегка ниже плоскости Fe_4 . Формальное разделение структуры на пару $[\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}]^{4-}$ и C^{4+} и последующий анализ с помощью изоляльной аналогии и правил Уэйда приводит к *нидо*-структуре остова Fe_5 :



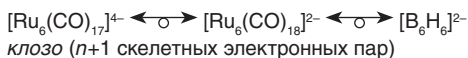
нидо ($n+2$ скелетных электронных пар)



Нитридный кластер $[\text{Fe}_5(\text{CO})_{14}\text{N}]^-$ и его протонированная форма $\text{HFe}_5(\text{CO})_{14}\text{N}$ также имеют *нидо*-структуры. Их получают из $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и NOBF_4 при 145°C (Muetterties, 1980).

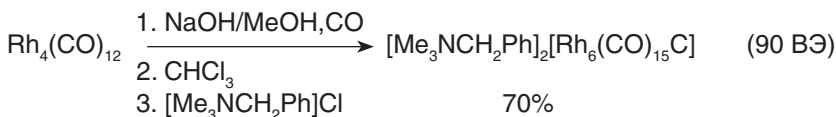


Карбидный кластер $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$ (Bianchi, 1969), который можно формально разделить на фрагменты $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}]^{4-}$ и C^{4+} , имеет *клозо*-структуру в соответствии с изоляльной аналогией

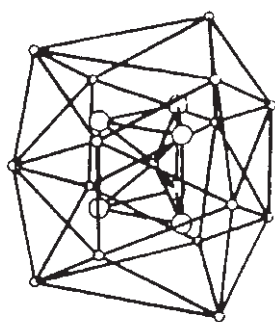
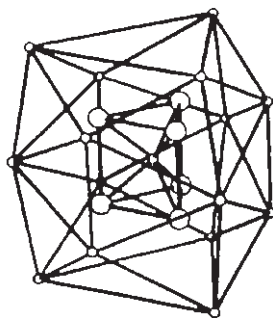


клозо ($n+1$ скелетных электронных пар)

В анионе карбидного кластера $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$ атомы металла образуют тригональную призму (Albano, 1973):



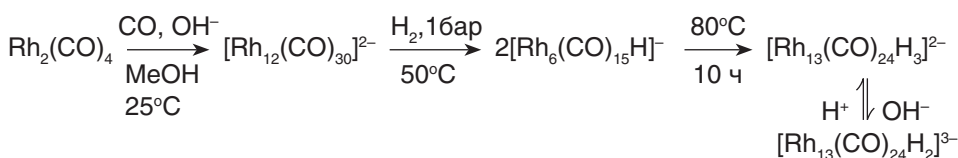
Атом углерода расположен в центре призмы Rh_6 , которая окружена мостиковыми и терминальными лигандами CO. В бинарном карбониле металла $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ атомы Rh, напротив, имеют антипризматический (т. е. октаэдрический) остов. Таким образом, центральный карбидный атом в $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$ управляет расположением атомов металла. Приведенное стереоизображение этого аниона также иллюстрирует альтернативный взгляд на структуру олигонуклеарных карбонилов металла:

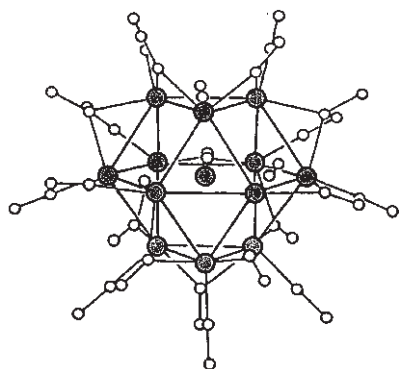

 $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$


Структуру можно представить в виде концентрического расположения вокруг атома С призмы Rh_6 и дельтаэдра $(\text{CO})_{15}$ (полиэдра с треугольными гранями). Такой структурный подход показывает, что геометрия лигандной сферы определяется оптимальным пространственным распределением (стерически эффектами) внешних молекул CO (эффективный радиус ≈ 300 пм) на поверхности сферы (Johnson, 1981). Принцип концентрических оболочек, состоящих из атомов металла, в общем случае используется для описания больших кластеров. Примером могут служить упомянутые ранее $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ и $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$.

Для бинарных боранов и карбонильных кластеров металлов изолобальная аналогия в общем случае позволяет удовлетворительно предсказывать структуру остова. Однако **смешанные металл-борановые кластеры** часто отклоняются от правильной дельтаэдрической структуры и корреляция между числом скелетных электронных пар и структурой уже не работает. К примеру, дирениевые борановые кластеры $(\text{Cr}^*\text{Re})_2\text{B}_n\text{H}_n$ ($n = 7-10$) имеют сплюснутые полиэдрические остовы с высокой степенью связывания атомов Re с соседними атомами бора. При этом число скелетных электронных пар равно $n-2$, что явно недостаточно для образования *клозо*-структуры (**гипоэлектронные кластеры**, Fehner, 2004). По мере сжатия дельтаэдра вдоль оси $\text{Cr}^*\text{Re}\cdots\text{ReCr}^*$ начинает проявляться прямое взаимодействие $\text{Re}\cdots\text{Re}$. В результате t_{2g} -электроны фрагментов Cr^*Re (конфигурация $d^6\text{-ML}_3$), которые не являются скелетными в классической теории Уэйда–Мингоса, восполняют недостаток электронов для *клозо*-структуры. Таким образом, концепция изолобальной аналогии и связанные с ней правила подсчета электронов непрерывно развиваются.

Одним из наиболее интересных аспектов многоатомных кластеров металлов является **постепенный переход от молекулярного к микрокристаллическому металлическому состоянию**. В качестве примера можно привести высшие кластеры родия и осмия.

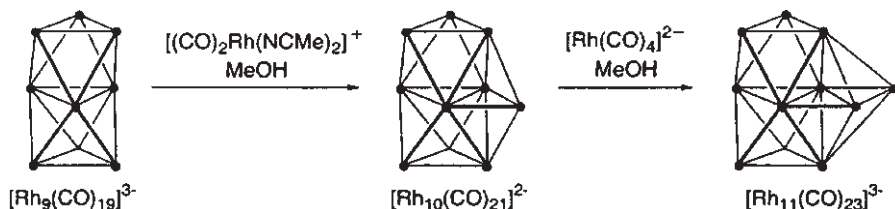




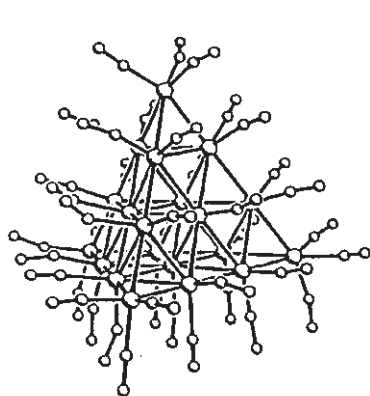
Кристаллическая структура аниона $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]^{2-}$: 13 атомов Rh лежат в трех параллельных плоскостях. Они образуют кластер симметрии D_{3h} и имеют **плотнейшую гексагональную упаковку**. Центральный атом Rh связан только с другими атомами металла; половина CO-групп находится в терминальных, а другая половина — в мостиковых положениях. Атомы водорода при определении структуры не удалось локализовать (Chini, 1979). Этот кластерный ион можно рассматривать как наименьший возможный кристалл металла с **хемосорбированным** на его ребрах и вершинах монооксидом углерода.

$d(\text{Rh}-\text{Rh}) = 281$ пм; ср. $d(\text{Rh}-\text{Rh}) = 269$ пм (в металлическом Rh)

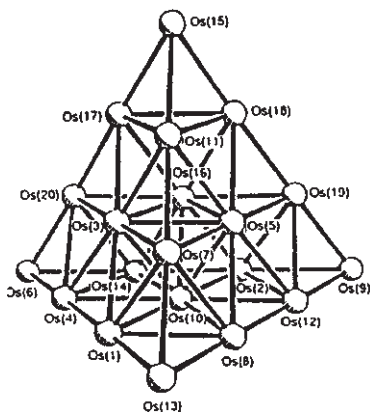
Пошаговое конструирование остова кластера с плотнейшей гексагональной упаковкой можно продемонстрировать на следующей серии реакций, приведенной Мартиненго (Martinengo, 1986):



Аналогия кластер/микрострукст еще более очевидна в случае аниона $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$ (см. с. 555). Свободный от лигандов остов Os_{20} имеет высокую симметрию и аналогичен **плотнейшей кубической упаковке**. Сфера лигандов представляет собой молекулы CO, расположенные на ребрах, вершинах и гранях. Последний случай наиболее точно воспроизводит **хемосорбцию** на поверхности металла, поскольку атомы Os(3), (5), (10) и (16) на гранях окружены шестью другими атомами Os, как в кристаллическом осмии (Johnson, 1994).



$[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$



Решетка Os_{20}

17 Металлоорганическая химия лантаноидов и актиноидов

Необыкновенная активность современных исследований в области металлоорганической химии f-элементов может создать впечатление, что обнаружен совершенно новый класс соединений. Однако это не так — циклопентаденильные производные лантаноидов (Ln), такие как Cp_3Ln (Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) были открыты почти также давно, как и ферроцен (*Wilkinson*, 1954). Циклопентаденильные производные некоторых актиноидов (An) были получены чуть позже. Это произошло в 1960-е годы благодаря опыту, полученному при синтезе их универсального предшественника Cp_3UCl (*Wilkinson*, 1956).

Огромное влияние на развитие этой области химии оказал синтез ди(η^8 -циклооктатетраен)урана ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂U (*Streitwieser*, 1968), который значительно расширил спектр сэндвичевых соединений. Важность этой молекулы подтверждает ее тривиальное название — «ураноцен». Общий термин *металлоцен* остается за сэндвичевыми комплексами аниона C_5H_5^- , хотя некоторые f-элементы образуют комплексы как с $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, так и с $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$ лигандом. Следуя литературе, мы все же будем использовать термины «лантаноцен» и «актиноцен» для соединений типа ($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$)₂M.

После того как была экспериментально доказана возможность получения π -комплексов f-элементов, в развитии этой тематики наметился период застоя. Это можно объяснить чрезвычайной чувствительностью соединений лантаноидов к воде и воздуху, их низкой растворимостью в большинстве органических растворителей, а также тенденцией к образованию нежелательных аддуктов. Лишь не так давно было высказано соображение, что именно эти особенности производных f-элементов должны стимулировать их применение в органическом синтезе и в гомогенном катализе.

Сказанное выше также верно и для актиноидов, хотя их радиоактивность и трудность работы с заметными количествами этих соединений (особенно в случае поздних актиноидов) накладывают определенные ограничения на детальные исследования. К настоящему времени достаточно хорошо разработана только металлоорганическая химия урана и тория. Настоящая глава отражает такое положение вещей и в ней более подробно обсуждается металлоорганическая химия лантаноидов.

17.1. Обзор свойств лантаноидов

Отличие лантаноидов (Ln) от d-элементов в основном определяется их атомными радиусами и окислительно-восстановительным поведением; обзор этих характеристик приведен в следующей таблице.

Лантаноиды: **ионные радиусы** $r(M^{3+})^a$ и **окислительно-восстановительные потенциалы** E^0 (отн. СВЭ).

88 Sc														
104 Y	$M^{IV/III}$			$M^{III/II}$						$M^{III/II}$				
	1.75 В			-1.55 В -0.35 В						-1.1 В				
	↓			↓ ↓						↓				
117 La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$R(M^{3+})$	115	113	112	111	110	109	108	106	105	104	103	102	101	100

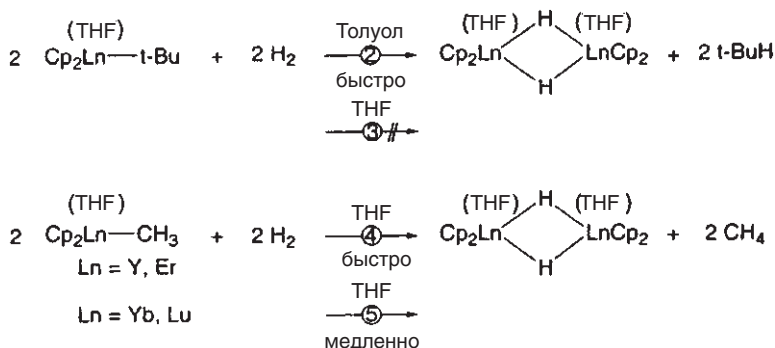
^a Кристаллические радиусы по Шеннону (*Shannon*, 1976) для координационного числа 6, с учетом величины $r(O^{2-}) = 126$ пм.

Наиболее стабильным состоянием окисления для лантаноидов и высших гомологов лантана является M^{3+} . Увеличение ионного радиуса в ряду $Sc^{3+} < Y^{3+} < La^{3+}$ и его уменьшение $La^{3+} > Ce^{3+} > \dots > Yb^{3+} > Lu^{3+}$ (*лантаноидное сжатие*) дают основание для общего рассмотрения металлоорганической химии Sc, Y и f-элементов. Так, химия Y^{3+} очень напоминает химию поздних лантаноидов Ho^{3+} и Er^{3+} , поскольку отношения заряд/радиус для них идентичны.

По сравнению с элементами главных групп ($r(Al^{3+}) = 67$ пм; $r(Fe^{3+}) = 69$ пм) редкоземельные элементы образуют относительно **большие катионы Ln^{3+}** , которые обладают **высокой льюисовской кислотностью** и склонны к **высоким координационным числам**. Поэтому одной из важных задач химии лантаноидов является оптимизация электростатических взаимодействий и одновременная защита больших ионов Ln^{3+} от нуклеофильной атаки. Легкость такой атаки объясняет высокое сродство лантаноидов к кислороду (оксофильность). Кроме сольволитических эффектов воды следует отметить важность взаимодействий ионов с тетрагидрофураном (THF), который часто играет значительную роль в реакционной способности органических производных лантаноидов.

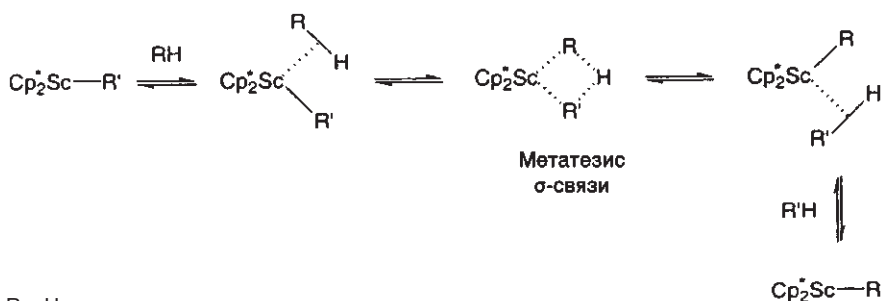
Для понимания и контроля реакционной способности крайне важно учитывать тот факт, что в ряду катионов лантаноидов Ln^{3+} происходит уменьшение ионного радиуса при постоянном заряде. Это свойство, как будет показано ниже, часто использовалось в многочисленных стехиометрических и каталитических реакциях. Реакционную способность органических производных лантаноидов часто обсуждают в терминах стерического недосыщения/насыщения/перенасыщения (*Evans*, 1987). Это можно продемонстрировать на примере гидрогенолиза σ -связи $Ln-R$, который зависит от природы металла, группы R и среды:





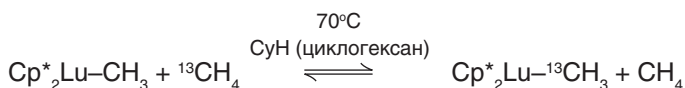
Стерически насыщенный субстрат в реакции ① практически инертен, в то время как стерическая перенасыщенность в реакции ② увеличивает реакционную способность. По-видимому, это требует предварительной диссоциации димер→мономер, поскольку подавление такого процесса в среде THF (реакция ③) прекращает гидрогенолиз. Если же стерическое перенасыщение исключено (например, при замене *t*-Bu на Me), гидрогенолиз идет даже в THF (реакция ④). При переходе от $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ к меньшим катионам Yb^{3+} и Lu^{3+} стерическое экранирование увеличивается и гидрогенолиз протекает медленнее (реакция ⑤). Такое сравнение показывает, сколь тонкие эффекты управляют реакционной способностью органических производных лантаноидов.

Кроме обычной **степени окисления Ln^{III}** для ряда лантаноидов встречаются также близкие состояния Ln^{II} и Ln^{IV} , например в случае ионов $\text{Ce}^{4+}(\text{f}^0)$, $\text{Sm}^{2+}(\text{f}^6)$, $\text{Eu}^{2+}(\text{f}^7)$, $\text{Tb}^{4+}(\text{f}^7)$ и $\text{Yb}^{2+}(\text{f}^{14})$. Однако все три состояния $\text{Ln}^{\text{II,III,IV}}$ никогда не встречаются для одного и того же элемента. Поэтому такие крайне важные реакции, как окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, характерные для d-элементов, не реализуются для f-элементов, так как они соответствуют превращениям $\text{Ln}^{\text{II-IV}}$ и $\text{Ln}^{\text{IV-II}}$ соответственно. Вместо этого, важную роль в реакциях органических производных лантаноидов играет **метатезис σ -связи** и **внедрение**. Оба процесса начинаются с образования аддуктов, а легкость этой реакции определяется степенью стерического насыщения при центральном атоме металла:



Такой метатезис σ -связи (Bercaw, 1987) является, по-видимому, согласованным процессом с неполярным переходным состоянием; его скорость пада-

ет с уменьшением s-характера σ -связи, участвующей в реакции. Реакция этого типа была впервые обнаружена Уотсоном (Watson, 1983) на примере взаимодействия $\text{Cr}^*_2\text{LuCH}_3$ с метаном, т. е. с C—H-связью с очень низкой кислотностью:



Это реакция — весьма впечатляющий пример способности электронодефицитных органических производных лантаноидов активировать связи C—H. Выбор центрального атома не случаен: Sc^{3+} и Lu^{3+} — самые маленькие катионы редкоземельных металлов и их химическое поведение похоже.

Альтернативой метатезису σ -связи является **внедрение** ненасыщенного субстрата по σ -связи $\text{Ln}-\text{C}$. Критическим фактором для этого процесса считается возможность π -системы субстрата приблизиться к стерически экранированному центральному атому металла. В случае комплекса $\text{Cr}^*_2\text{Sc}-\text{R}$ объемистые лиганды Cr^* блокируют взаимодействие π -орбиталей замещенных алкенов (в отличие от самого этилена). В результате замещенные алкены претерпевают активацию σ -связи, а этилен — внедрение.



Этот процесс является ключевой стадией в полимеризации олефинов под действием $\text{Cr}_2\text{M}-\text{R}$. Роль органических производных лантаноидов в качестве катализаторов Циглера—Натты рассмотрена более детально в разд. 18.11.2.

В литературе широко обсуждается вопрос о природе **связи f-элемент—углерод**: является она ионной или ковалентной?

Катионы лантаноидов Ln^{3+} имеют электронную конфигурацию $[\text{Xe}]4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$). Однако небольшая радиальная вытянутость орбиталей 4f означает, что они *сильно экранированы* заполненными орбиталями 5s и 5p и вследствие этого лишь слабо взаимодействуют с орбиталями лиганда. Таким образом, катион Ln^{3+} можно представить как ион, имеющий конфигурацию инертного газа, что было подтверждено многочисленными спектральными наблюдениями и координационной химией лантаноидов. Для f-орбиталей характерно не только внешнее, но и *внутреннее экранирование*: из-за низкой электронной плотности вблизи ядра его положительный заряд лишь частично экранирован f-электронами, что приводит к лантаноидному сжатию.

Для *металлоорганической химии лантаноидов* особенно важен тот факт, что частично заполненные f-орбитали очень слабо взаимодействуют с орбиталями лиганда и поэтому не подходят для обратного π -донирования $\text{Ln} \rightarrow \text{L}$. Поэтому для лантаноидов не характерно образование многих классов металлоорганических соединений, включающих σ -донорную/ π -акцепторную связь. Типичные для других металлов π -акцепторные лиганды, такие как CO, CNR и PR_3 , являются экзотикой для органических производных f-элементов.

Акцепторные свойства также проявляют π -лиганды C_5H_5^- и C_6H_6 . Однако в то время как для d-элементов известно значительное число η^5 -циклопентадиенильных, и η^6 -ареновых комплексов, для f-элементов характерны только соединения с анионным Cr-лигандом, а комплексы с незаряженными

ми аренами редки. Таким образом, можно заключить, что электростатические взаимодействия играют центральную роль в химии органических производных лантаноидов. Другими словами, связь $\text{Ln}-\text{C}$ является преимущественно ионной и в чем-то сравнимой со связями $\text{Mg}-\text{C}$ и $\text{Ca}-\text{C}$: $r(\text{Mg}^{2+})_{\text{КЧ } 6} = 86 \text{ пм}$, $r(\text{Ca}^{2+})_{\text{КЧ } 6} = 114 \text{ пм}$.

Менее ясна природа связи в металлоорганических соединениях **актиноидов (An)**. Это, кстати, относится и к координационным соединениям, содержащим связь $\text{An}-\text{C}$ (*Bursten*, 1991). Чтобы быть точным, участие f-орбиталей в ковалентной связи следует рассматривать отдельно для каждого окислительного состояния металла, поскольку с увеличением заряда на центральном атоме степень сжатия орбиталей также увеличивается. В ионах с высоким зарядом 5f-орбитали сжаты сильнее, чем 7s, 7p и 6d. Поэтому ковалентный характер (вследствие участия 5f-орбиталей) более вероятен для низших степеней окисления актиноидов.

Органические соединения актиноидов наиболее часто имеют следующие степени окисления: $\text{Th}^{\text{III}}(\text{f}^1)$, $\text{U}^{\text{III}}(\text{f}^3)$ и $\text{Th}^{\text{IV}}(\text{f}^0)$, $\text{U}^{\text{IV}}(\text{f}^2)$. При этом ионные радиусы $r(\text{Th}^{3+}) = 119$ и $r(\text{U}^{3+}) = 116 \text{ пм}$ сходны с максимальными радиусами лантаноидных катионов Ln^{3+} . Доминирование состояния Th^{IV} в металлоорганической химии этого элемента отражает стабильность f^0 -конфигурации (как и в случае родственного Ce^{IV}). Однако распространенность U^{IV} (в отличие от Nd^{IV}) показывает, что окислительно-восстановительная химия актиноидов не так однородна, как у лантаноидов. Разнообразие степеней окисления металлов с конфигурацией 5f очень напоминает аналогичное разнообразие для 5d-металлов, которые ранее считались их гомологами (*например*: $\text{U} = \text{эка-W}$).

Интересным примером соединений An^{IV} является серия «**актиноценов**» $(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{An}$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$), которые не имеют аналогов среди лантаноидов. Существование актиноценов можно рассматривать как доказательство того, что 5f-орбитали играют большую роль в связи металл-лиганд, чем 4f-орбитали. Вследствие более высокого главного квантового числа 5f-орбитали имеют большую протяженность, чем 4f-орбитали, и поэтому лучше подходят для перекрывания. Кроме того, сходная энергия 5f- и 6d-орбиталей ранних актиноидов Th, Pa, U допускает их совместную гибридизацию. Такая гипотеза была высказана еще в 1956 г. Коулсоном (*Coulson*, 1956). Сходство энергии атомных орбиталей Ln(4f, 5d) и An(5f, 6d) является результатом релятивистских эффектов (см. с. 244).

Общепризнано, что актиноиды образуют более ковалентные связи, чем лантаноиды. При этом связь с органическими лигандами (алкил, арил, Cp) имеет более ковалентную природу, чем связь с более слабыми донорами Hal^- , OR^- и NR_2^- . Однако в обоих случаях степень ковалентности недостаточна для того, чтобы сформулировать правило 32 ВЭ (18+14) для f-элементов. В действительности число валентных электронов варьирует в широком пределе, что можно продемонстрировать на примере $\text{U}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (9 ВЭ) и $\text{Cp}_3\text{Np}(\text{THF})_3$ (28 ВЭ).

Экспериментальные свидетельства ковалентного характера связи в органических комплексах актиноидов таковы:

- В спектре ЯМР ^1H парамагнитного соединения Cp_4U наблюдаются изотропные сдвиги в результате контактного взаимодействия Ферми, а следовательно, имеет место делокализация спина металл \rightarrow лиганд. Это под-

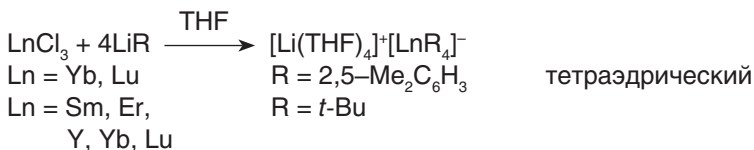
тверждает, что молекулярная орбиталь, на которой находится неспаренный электрон, расположена как на металле, так и на лиганде.

- Изомерный сдвиг в ^{237}Np -мёссбауэровском спектре Cp_4Np значительно отличается от соответствующего сдвига в ионных соединениях Np^{IV} . Изомерный сдвиг коррелирует с плотностью s -электронов вблизи ядра и является мерой перераспределения заряда лиганд \rightarrow металл.
- В отличие от ионных соединений цикlopентадиенид-аниона, таких как NaCp , MgCp_2 и Cp_3Ln , комплекс Cp_4U не является источником Cp^- .

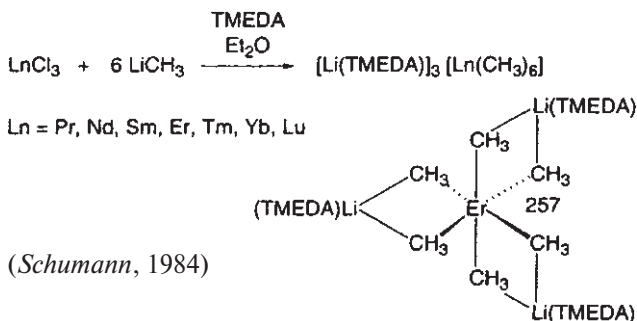
Описание общих характеристик органических комплексов лантаноидов и актиноидов мы продолжим «обзором лигандов», как это было сделано ранее для переходных металлов. Чтобы не перегружать текст, мы приведем только несколько примеров. Роль комплексов лантаноидов в гомогенном катализе обсуждается в разд. 18.11.2.4.1.

17.2. Обзор лигандов

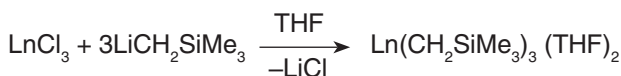
Число нейтральных бинарных органических σ -производных LnR_n и AnR_n чрезвычайно мало. Как и в случае аналогичных соединений ранних переходных металлов, β -гидридное элиминирование и бимолекулярные процессы (см. TiMe_4) сильно снижают стабильность этих соединений. Поэтому особое внимание при их синтезе следует уделять стерическому насыщению координационной сферы:



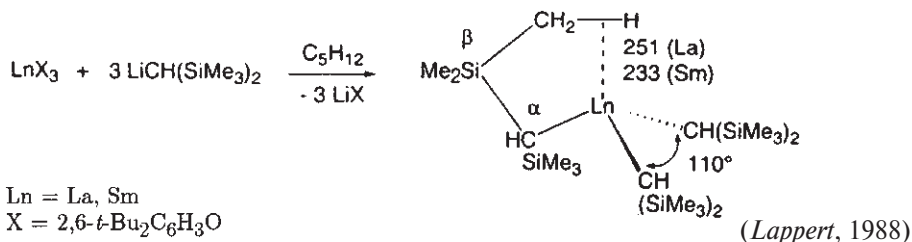
В этом случае насыщение происходит за счет объемистых органических групп R и образования ат-комплекса. Того же эффекта можно достичь с использованием небольших групп R , но в больших количествах:



Нейтральные σ -алкильные комплексы Ln можно получить и с объемистыми лигандами CH_2SiMe_3 и $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, причем в первом случае дополнительно координируются еще две молекулы THF , а во втором образуется несольватированный комплекс (Lappert, 1988):



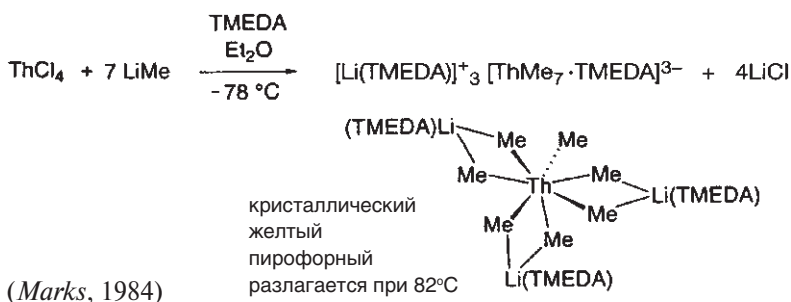
Ln = Er, Tm, Yb, Lu



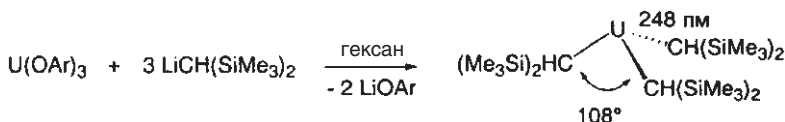
Необычная пирамидальная структура фрагмента LnC_3 в $\text{La}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, вероятно, образуется вследствие совместного действия притяжения $\text{M}-\text{L}$, отталкивания L/L и агостического взаимодействия $\gamma\text{-C}-\text{H}\cdots\text{La}$.

Агостические взаимодействия часто встречаются в координационно-ненасыщенных комплексах лантаноидов, тогда как для актиноидных комплексов они менее характерны (Meyer, 2003). Также среди молекул с σ -связью $\text{Ln}-\text{C}$ можно отметить смешанные циклопентадиенильные производные лантаноидов (см. ниже).

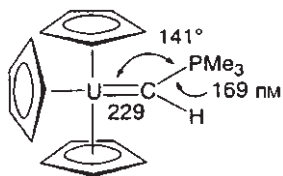
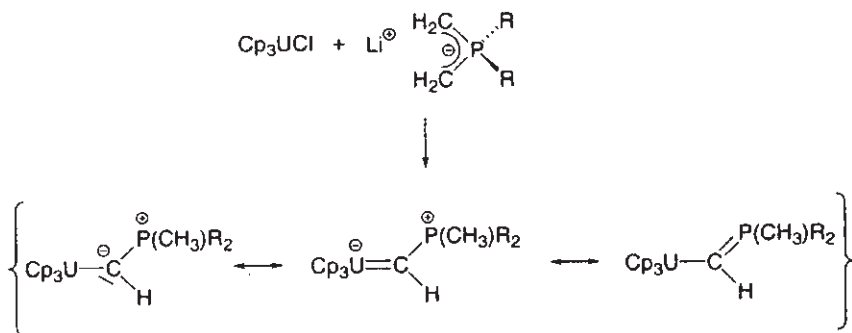
Органические σ -производные актиноидов гораздо более чувствительны и неустойчивы. В случае урана попытка алкилирования избытком LiR или RMgX часто приводит к восстановлению, а не к образованию ат-комплексов. Поэтому полученные к настоящему времени соединения $[\text{UR}_6]^{2-3-}$ не до конца охарактеризованы в отличие от комплексов тория:



Спектр ЯМР ^1H указывает на динамическое поведение трианиона гептаметилтората(IV), поскольку все метильные группы эквивалентны при комнатной температуре. Первое нейтральное σ -производное актиноида — комплекс $\text{U}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, как и соответствующие производные лантаноидов, имеет пирамидальную структуру (Sattelberger, 1989).

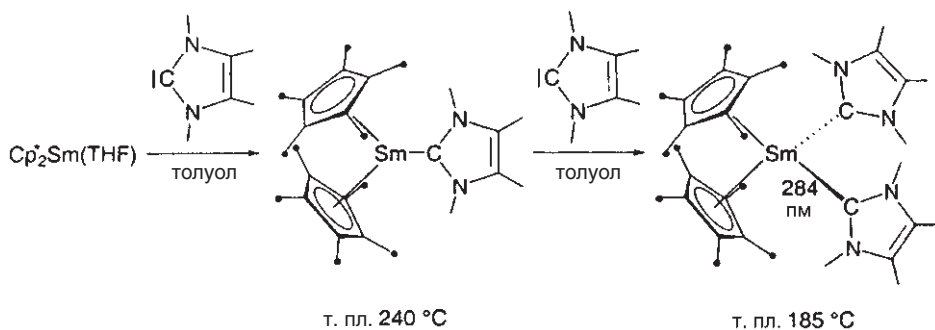


Соединения с кратными связями **LnC** и **AnC** встречаются крайне редко вследствие неблагоприятных параметров перекрывания p- и f-орбиталей. Согласно приведенным выше соображениям, кратные связи должны быть более характерны для актиноидов, что и наблюдалось впервые для урана (Gilje, 1981):



Определение структуры $\text{Cp}_3\text{UC(H)PMe}_3$ с помощью дифракции нейтронов (Bau, 1990) подтвердило предположение о наличии двойной связи $\text{U}=\text{C}$ (ср. $\text{Cp}_3\text{U}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$, $d(\text{U}-\text{C}) = 243$ пм). Положение атома водорода показывает, что в данном случае отсутствует агостическое взаимодействие $\text{C}-\text{H}\cdots\text{U}$.

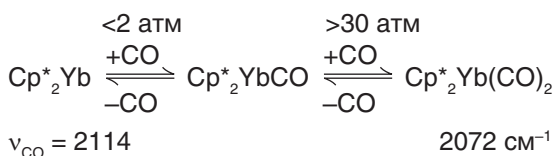
Образование **карбеновых комплексов** еще более нетипично для лантаноидов. Для этого потребовался «всемогуший» лиганд имидазол-2-илиден, способный внедряться в комплекс дважды (Arduengo, 1994):



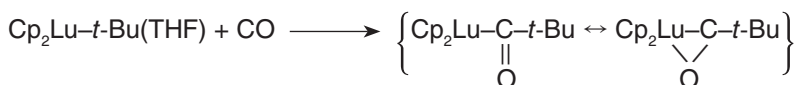
Расстояние $\text{Sm}-\text{C}(\text{карбен})$ не свидетельствует о кратном характере этой связи, а геометрические параметры карбенового лиганда практически не меняются при координации. Очевидно, что именно сочетание высокой электрофильности Cp_2^*Ln с высокой нуклеофильностью имидазол-2-илидена позволяет получить комплекс. При этом нет необходимости в существенной стабилизации карбенового центра за счет обратного донирования.

Лиганд CO — более сильный π -акцептор по сравнению с алкилиденами. Однако 5f- и особенно 4f-орбитали плохо подходят в качестве π -доноров. Тем не менее, из атомных спектров лантаноидов и актиноидов можно заключить, что в низких степенях окисления орбитали 4f и 5d (5f и 6d) этих элементов имеют сходные энергии, что дает возможность для обратного донирования с гибридных орбиталей. Однако эти возможности ограничены, что подтверждается бесплодными попытками синтезировать бинарные карбонилы лантаноидов и актиноидов. Такие соединения были получены только в инертной матрице, их не удастся выделить и изучить обычными методами (*Andrews*, 1999).

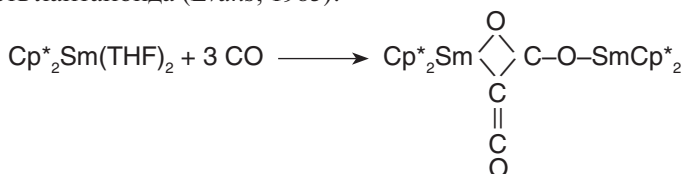
Смешанные карбонильные комплексы лантаноидов находятся в равновесии со свободным CO (*Anderson*, 2002).



Типичное поведение ненасыщенных производных лантаноидов в присутствии CO — координация и дальнейшие превращения (*Evans*, 1981):



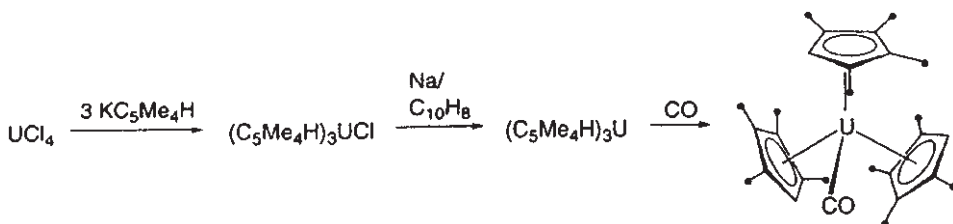
Кроме такого простого внедрения может происходить олигомеризация CO с образованием необычного мостикового карбоксилат-кетена. Вероятно, движущей силой этой реакции является легкость окисления $\text{Sm}^{\text{II/III}}$ и оксофильность лантаноида (*Evans*, 1985):



Еще в 1966 г. Фишер (*Fischer*) наблюдал координацию сильнополярного **изоцианидного лиганда RNC** с иттербием. При этом частота колебаний $\nu_{\text{CN}} = 2023 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{CN}} = +67 \text{ см}^{-1}$) в $\text{Cp}_3\text{Yb}(\text{CNCy})$ указывает на то, что циклогексилизоцианид ведет себя в данном случае исключительно как σ -донорный лиганд.

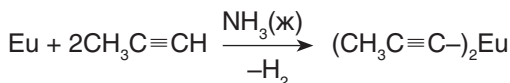
Известны несколько примеров координации CO с актиноидами. Комплекс $\text{UF}_4(\text{CO})$, изолированный в инертной матрице при соконденсации UF_4 и CO, имеет высокую частоту валентных колебаний $\nu_{\text{CO}} = 2184 \text{ см}^{-1}$, поскольку CO выступает как σ -донор по отношению к акцепторному U^{IV} . В то же время, частота валентных колебаний карбонила урана $\text{U}(\text{CO})_6$ (стабилен ниже 20K) $\nu_{\text{CO}} = 1961 \text{ см}^{-1}$ близка к частоте валентных колебаний $\text{W}(\text{CO})_6$ ($\nu_{\text{CO}} = 1987 \text{ см}^{-1}$). Сходное значение $\nu_{\text{CO}} = 1976 \text{ см}^{-1}$ наблюдается и для аддукта $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_3\text{UCO}$, который стабилен в растворе и в твердой фазе при комнатной температуре (*Anderson*, 1986). Эти данные ИК-спектров свидетельствуют о значительном

обратном π -донировании $U \rightarrow CO$. Поэтому представляется удивительным «нежелание» большинства 5f-элементов координировать CO. Вероятно, небольшие молекулы CO недостаточно хорошо экранируют атом металла, вследствие чего карбонильные комплексы актиноидов имеют высокую кинетическую лабильность. Их можно стабилизировать, если другие лиганды в координационной сфере достаточно объемисты. Такой подход позволил синтезировать и определить структуру первого карбонильного комплекса f-элемента (*Carmona*, 1995):

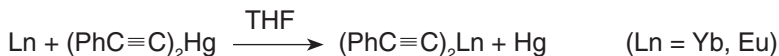


Частота валентных колебаний $\nu_{CO} = 1880 \text{ см}^{-1}$ указывает на сильное обратное донирование $U \rightarrow CO$, а расстояние $U-C$ заметно короче, чем одинарная связь в $U(CH(SiMe_3)_2)_3$ ($d(U-C) = 248 \text{ пм}$), что указывает на двойной характер связи $U=C$.

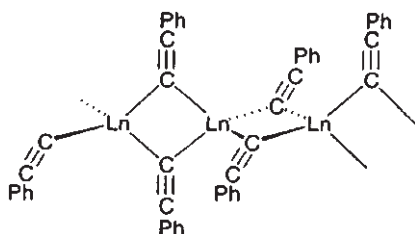
Вопрос относительно вклада двойной связи $Ln \equiv C$ и $An \equiv C$ возникает также в случае комплексов с ненасыщенными органическими лигандами (алкенил, алкинил), где центральный атом металла может входить в сопряженную систему. К сожалению, о таких комплексах и их структурах до сих пор известно очень мало. **Соединения алкинил-Ln** можно получить прямой реакцией, используя низкую электроотрицательность лантаноидов:



или путем трансметаллирования:

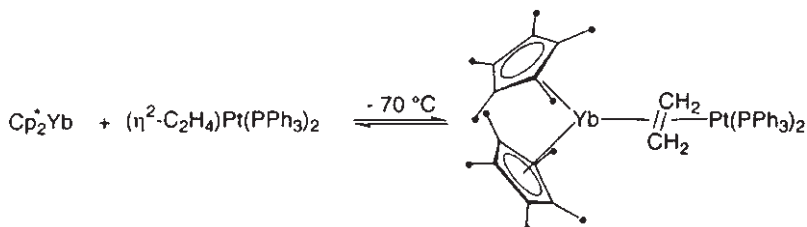


Такие комплексы имеют высокую тенденцию к агрегации, даже в растворе, по-видимому, за счет образования μ_2 -алкинильных мостиков:



Алкенильные и алкинильные комплексы с σ -донорной связью $M-C$ резко отличаются от комплексов с нейтральными **алкенами** и **алкинами**, связанными по η^2 -типу за счет π -электронной системы. Из-за низкой нуклеофильности

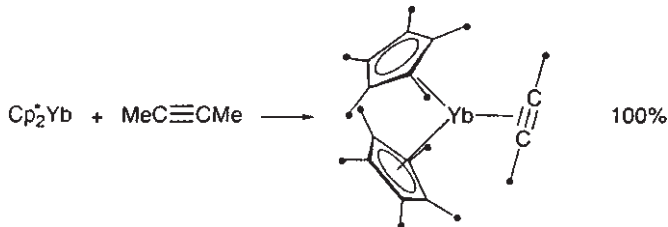
двойной и тройной связи СС и слабой тенденции f-элементов к обратному донированию такие соединения чрезвычайно редки. Первый комплекс этого типа был описан Андерсоном (Anderson, 1987). В этом соединении слабая льюисовская основность этилена увеличивается за счет координации с Pt^0 :



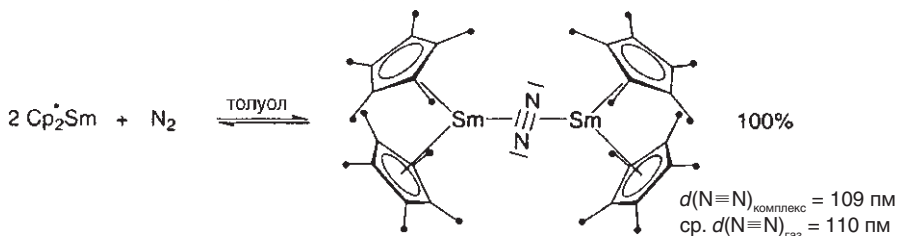
Равновесие в этой реакции указывает на слабое взаимодействие лантаноид–олефин: в левой части уравнения реакции этиленовый лиганд связан только с платиной. К настоящему времени исследователям не удалось выделить простые комплексы лантаноидов с этиленом; образование таких соединений подтверждено лишь данными спектроскопии ЯМР 1H в растворе. Однако алкены с большим сродством к электрону могут давать продукты окислительно-восстановительных реакций (Evans, 1990):



Взаимодействие лантаноид–алкин несколько прочнее (Anderson, 1987):

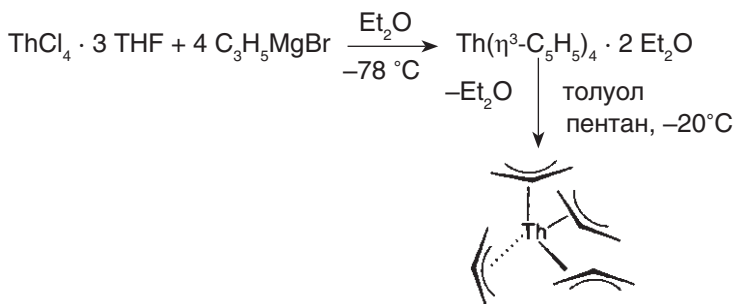


В этом случае структурные и спектральные изменения в результате координации также очень малы. Поэтому довольно удивительно, что лантаноиды образуют комплексы с N_2 , который является изо- π -электронным, но более инертным лигандом, чем ацетилен. Это единственный пример π -координации N_2 с двумя металлами (Evans, 1988):



Трудно выбрать между двумя возможными описаниями структуры $Sm^{II}(N_2)Sm^{II}$ и $Sm^{III}(N_2^{2-})Sm^{III}$, так как имеющиеся данные соответствуют обоим вариантам.

Аллильный лиганд, связанный с переходным металлом, характеризуется структурной динамикой $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5 \rightleftharpoons \eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$ и свойственными такому поведению реакциями (разд. 15.3). То же наблюдается и для аллильных комплексов лантаноидов и актиноидов. Лантаноиды, как правило, образуют ат-комплексы типа $[\text{Ln}(\text{solv})_x]^+[\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]^-$, в то время как для некоторых актиноидов были получены нейтральные бинарные аллильные комплексы:



Согласно спектрам ЯМР ^1H термически крайне неустойчивый тетра- η^3 -аллильный комплекс тория проявляет динамическое поведение в растворе по типу, описанному на с. 405. Это соединение является превосходным катализатором гидрирования аренов (Marks, 1992). Известен также тетра- η^3 -аллильный комплекс урана, который еще более нестабилен.

Химия комплексов **лантаноидов и актиноидов с π -лигандами** (особенно с C_5H_5^- и $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$) намного богаче. Циклопентадиенильные производные редкоземельных металлов образуют действительно огромный класс элементоорганических соединений. Особенно важен перметилированный Cr^* -лиганд. Он способен подавлять высокую льюисовскую кислотность лантаноидов и актиноидов за счет стерического экранирования. Часто именно вспомогательные лиганды Cr или Cr^* позволяют получить комплексы f-элементов с другими молекулами (например, CO , алкинами и др.). Кроме того, поливалентная природа некоторых f-элементов приводит к образованию соединений, содержащих помимо Cr два, три и даже четыре различных заместителя. Все это приводит к появлению многочисленного класса веществ, число которых растет быстрыми темпами благодаря активным исследованиям в этой области. Обсуждение этих соединений в данной книге будет лишь фрагментарным.

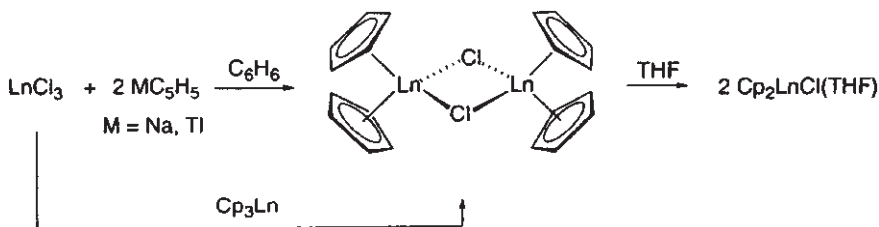
Циклопентадиенильные комплексы лантаноидов

Характерному состоянию окисления Ln^{III} соответствуют три класса циклопентадиенильных производных: CrLnX_2 , Cr_2LnX (самый многочисленный) и Cr_3Ln .

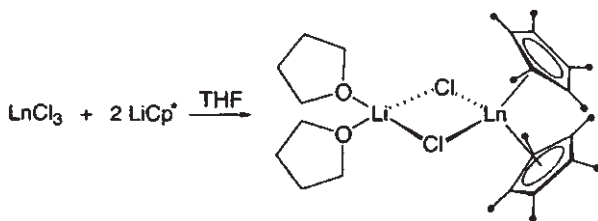
Соединения **CrLnX_2** ($\text{X} = \text{Hal}$, H , алкил, алкоксид и т.д.) в течение долгого времени не представляли особенного интереса. Вероятно, это было обусловлено недостаточным стерическим экранированием центрального атома, из-за чего оказалось необходимым использовать Cr^* -лиганд и хорошо сольватирующий THF для увеличения стабильности. Ат-комплекс $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{Cr}^*\text{LuMe}_3]^-$ известен уже достаточно давно. Более свежие примеры — нейтральные комплексы $\text{CrNdCl}_2(\text{THF})_3$ и $\text{Cr}^*\text{LnI}_2(\text{THF})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce) (Bruno, 1987), из которых

можно получить многочисленные производные, в том числе не содержащие молекул растворителя, например $\text{Cr}^*\text{Ce}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$. Менее объемистый лиганд $\text{X} = \text{CH}_3$ приводит к олигомеризации соединений типа Cr^*ScMe_2 и соответственно к насыщению координационной сферы скандия (Bercaw, 1991).

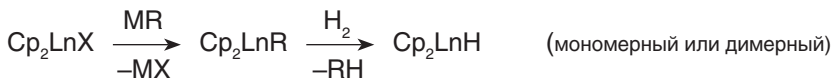
Более сильное экранирование центрального атома наблюдается в комплексах типа Cp_2LnX и особенно в Cp^*LnX . В сущности, именно Cp^* -лиганд внес значительный вклад в развитие элементоорганической химии лантаноидов. В таких комплексах можно варьировать большое количество факторов: лиганд Cp , Cp (замещенный), Cp^* , металл Ln , заместитель X , сольватные молекулы и т. д. Вследствие этого, строение и реакционная способность этого класса соединений весьма многообразны. Здесь приведены только несколько характерных примеров.



Бóльшие (ранние) ионы металлов Ln^{3+} требуют дополнительной сольватации даже в мостиковой форме $[\text{Cp}_2\text{LnCl}]_2$. Вместо димеризации координационное насыщение может быть достигнуто образованием ат-комплексов:

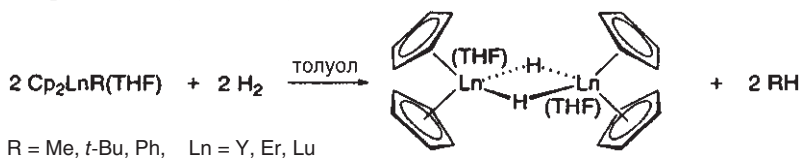


Только комплекс Cp^*ScCl самого маленького редкоземельного катиона Sc^{3+} стабилен в мономерной и несольватированной форме. Галогениды Cp_2LnX полезны для синтеза других производных:

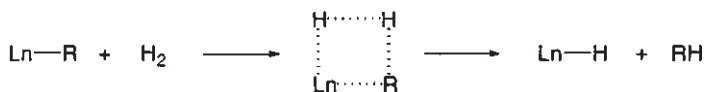


Органические производные Cp_2Ln хорошо иллюстрируют типичные реакции связи $\text{Ln}-\text{C}$ (Evans, 1985):

• Гидрогенолиз (ср. с. 563)

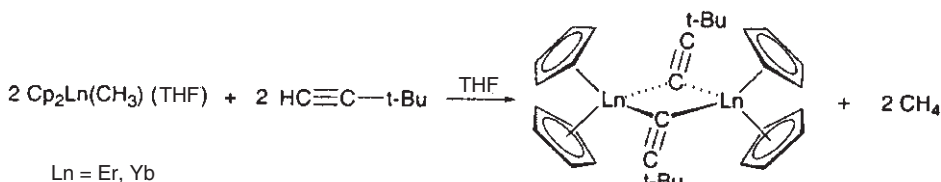


Механизм, характерный для переходных металлов (окислительное присоединение и последующее восстановительное элиминирование), в данном случае невозможен, так как Ln не достигает требуемых степеней окисления. Поэтому более предпочтителен согласованный механизм (см. метатезис σ -связи, с. 279):



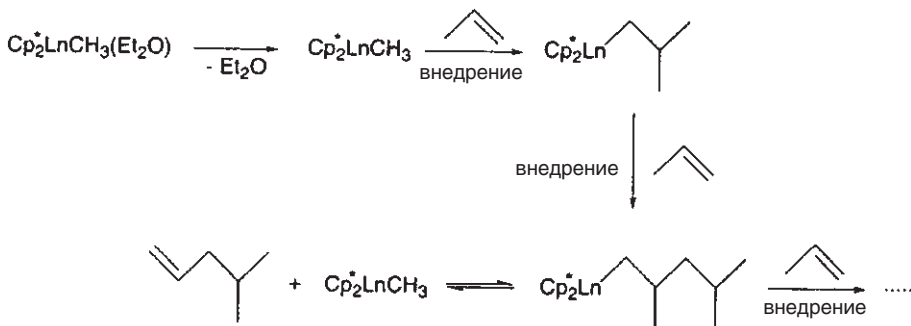
Высокая реакционная способность алкильных комплексов лантаноидов отчасти определяется высокой полярностью связи Ln—C.

- **Металлирование** слабых СН-кислот под действием Cp_2LnR может протекать по аналогичному механизму:

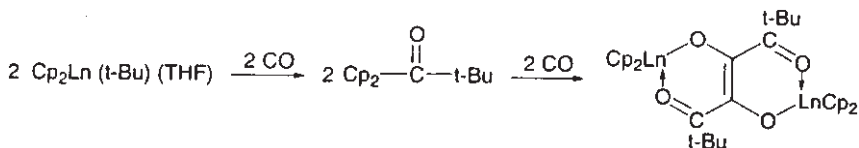


В этом случае координационная сфера Ln^{3+} не дополняется молекулами THF вследствие малых радиусов поздних лантаноидов Er^{3+} и Yb^{3+} и, возможно, из-за стерического экранирования t -Bu-группами. Упомянутую ранее активацию СН-связи в системе $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}_3 + \text{CH}_4$ (с. 279) можно также рассматривать как равновесную и обратимую реакцию металлирования.

- **Внедрение** в связь Ln—C потенциально имеет практическое значение, особенно в случае внедрения алкенов и CO. Комплексы типа $\text{Cp}_2\text{LnR}(\text{solv})$ катализируют полимеризацию этилена и олигомеризацию пропена (Watson, 1982):



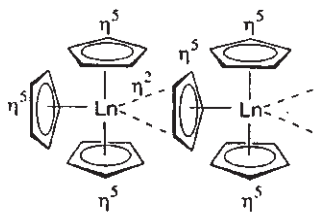
Позже мы рассмотрим применение этих реакций для катализа по типу Циглера—Натты. Молекула CO также внедряется по связи Ln—C. В следующем примере происходит последовательное внедрение нескольких молекул CO, что приводит к образованию диенолятного комплекса (Evans, 1981). Структура продукта вновь указывает на высокую оксофильность лантаноидов:



Бинарные комплексы Cp_3Ln были первыми элементоорганическими соединениями лантаноидов (Wilkinson, 1956). Полный набор этих производных (включая элементы подгруппы Sc) можно получить по простой реакции

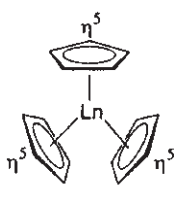


В качестве источников Cr используют NaCr, KCr, MgCr₂ и BeCr₂, а редкоземельные элементы используют в виде безводных фторидов или хлоридов. Полученные таким образом несольватированные три(циклопентадиенил)лантаноиды чувствительны к влаге и воздуху, легко возгоняются. Об их склонности к высоким координационным числам можно судить по ассоциации в кристаллах. Координационная химия таких соединений весьма разнообразна. Если считать Cr-лиганд тридентатным (каждая электронная пара формально занимает одно координационное место), то можно предположить следующие структуры с координационными числами 10, 9 и 8. Их распределение по серии комплексов Cp_3Ln отражает уменьшение ионного радиуса Ln^{3+} . Упрощенная схема взята из работы (Herrmann, 1996):



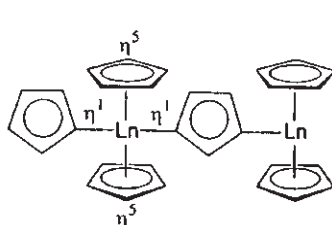
A «КЧ 10»

$\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$



B «КЧ 9»

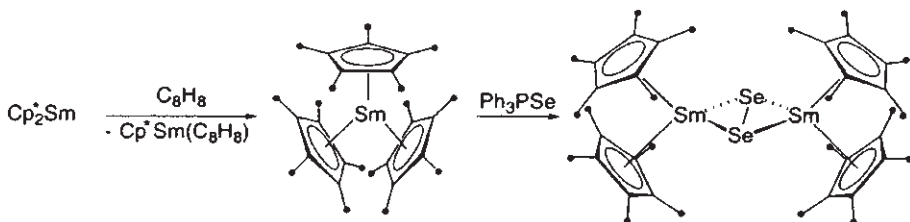
$\text{Ln} = \text{Pm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$



C «КЧ 8»

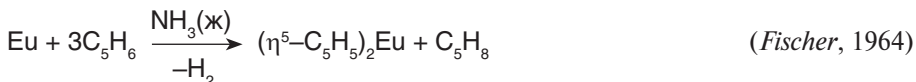
$\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Lu}$

Такая схема реализуется для комплексов с Cr-лигандом, однако производные с замещенным кольцом имеют более слабую тенденцию к ассоциации. Долгое время координация трех $\text{Cp}^*\text{-}$ лигандов с Ln^{3+} считалась невозможной по стерическим причинам. Поэтому синтез первого представителя класса Cp^*_3Ln был неожиданностью (Evans, 1991):

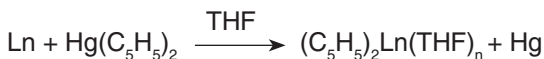


Стерическая перегрузка объясняет высокую реакционную способность Cp^*_3Sm по отношению к CO, THF, C_2H_4 , H_2 , RCN, Ph_3PSe и т. д. (Evans, 1999).

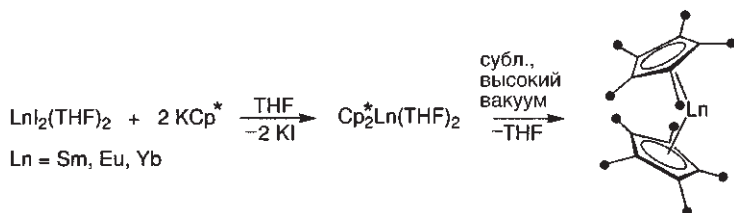
Исходное соединение — Cp^*_2Sm принадлежит к немногочисленному классу **циклопентадиенильных комплексов Ln^{II}** . Кроме самария, такие соединения были получены только для Eu^{II} и Yb^{II} . Одним из первых примеров был европиоцен:



Иттербоцен можно получить аналогичным образом; самароцен получают по реакции трансметаллирования:



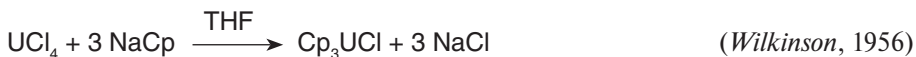
Удаление молекул растворителя происходит при сублимации. Лантаноцены по своей природе очень реакционноспособны по отношению к донорным молекулам, а также проявляют себя как сильные восстанавливающие агенты и поэтому являются подходящими предшественниками для синтеза комплексов $\text{Cp}_2\text{Ln}^{\text{III}}\text{X}$. Восстановительная способность значительно усиливается при метилировании лигандов, и поэтому выделение несольватированных декаметиллантаноценов(II) — экспериментальный шедевр (Evans, 1986):



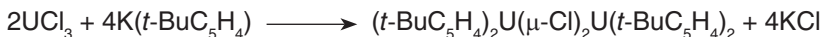
Искаженная сэндвичевая структура Cp^*_2Ln (угол составляет 140°) напоминает строение аналогичных комплексов щелочноземельных металлов, например Cp^*_2Ca и Cp^*_2Ba . Причина отклонения этих комплексов от аксиальной симметрии, вероятно, одна и та же — межкольцевое вандерваальсово притяжение метильных заместителей. Металлоцены Ln^{II} легко образуют разнообразные аддукты — ранее мы уже приводили несколько примеров.

Циклопентадиенильные комплексы актиноидов

Циклопентадиенильные комплексы актиноидов в состоянии окисления An^{II} до сих пор неизвестны. Для комплексов в состоянии окисления An^{IV} (которое предпочтительнее Ln^{IV}) работает та же тенденция, что и для d-элементов, — стабильность высших степеней окисления возрастает с увеличением атомного номера. Как и в случае лантаноидов, циклопентадиенильные комплексы составляют основу металлоорганической химии актиноидов:

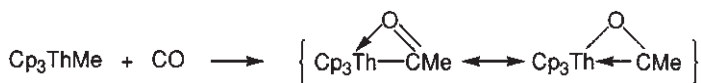


Для An^{III} известны два класса соединений — Cp_2AnX и Cp_3An , для An^{IV} были описаны все четыре типа комплексов с цикlopентадиенильным лигандом — $CpAnX_3$, Cp_2AnX_2 , Cp_3AnX и Cp_4An , однако, как правило, с замещенным Cp . По сравнению с многочисленными соединениями Cp_2LnX тип Cp_2AnX достаточно редок. *Примеры:*



Соединения Cp_3An встречаются чаще: производные такого типа были выделены для элементов Th, U и Np, а также получены для других трансактиноидов в микроколичествах. Высокая радиоактивность поздних актиноидов ограничивает подобные исследования, например, Cp_3Am светится в темноте! Все эти соединения имеют высокую льюисовскую кислотность, что усложняет удаление сольватных молекул. Методы синтеза включают реакцию AnX_3 с MCp , восстановление Cp_4An или Cp_3AnCl и даже прямой синтез из An и C_5H_6 . Строение Cp_3An аналогично строению комплексов лантаноидов Cp_3Ln ($Ln = Pr, Sm, Gd$). Кроме молекул растворителя комплексы Cp_3An также связывают различные донорно-акцепторные лиганды, такие как PR_3 . Сравнение структурных данных для Cp_3CePR_3 и Cp_3UPR_3 указывает на значительное обратное π -донирование $U \rightarrow PR_3$, отсутствующее в случае церия (Anderson, 1988).

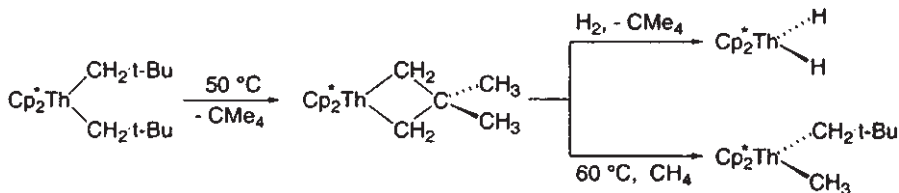
Как уже было упомянуто выше, для актиноидов в состоянии окисления An^{IV} имеются примеры всех четырех типов соединений Cp_nAnX_{4-n} ($n = 1-4$). Комплексы $CpAnX_3$ представлены аддуктами с O- или N-донорными лигандами, например $Cp_2UCl_3(THF)_2$. Соединения типа Cp_2AnX_2 можно выделить в несольватированном состоянии, однако лишь с объемистыми анионами X, например $Cp_2Th(NEt_2)_2$ и $Cp_2U(BH_4)_2$. Комплексы Cp_3AnX являются наиболее важным стартовыми веществами для развития металлоорганической химии An^{IV} . Производное урана Cp_3UCl растворяется в воде с образованием аква-катиона $[Cp_3U(H_2O)_2]^+$, что свидетельствует о значительной ковалентности связи U—Cr. Для комплекса Cp_3ThCH_3 была обнаружена чрезвычайно высокая энергия связи $D(Th-C) = 375$ кДж/моль; это значение превосходит энергию типичной связи переходный (d) металл—C (Connor, 1977). Тем не менее, связь An—C легко вступает в реакции внедрения (CO, RNC, CO_2 , SO_2). Продуктом внедрения CO является η^2 -ацильный комплекс:



Бинарные комплексы Cp_4An были получены для $An = Th, Pa, U, Np$. Они имеют тетраэдрическое строение и удлинённые связи An—Cr, что вполне ожидаемо вследствие стерической перегрузки. Поэтому вместо присоединения эти молекулы претерпевают замещение Cr-лигандов на анионные группы X[−]. Экспериментальные данные предполагают значительную ковалентность связи Cr—An в Cp_4An . Так, для парамагнитного соединения Cp_4U в спектре ЯМР 1H наблюдается изотропный контактный сдвиг Ферми, из чего можно заключить, что 24% спиновой плотности делокализованы на четырех Cr-лигандах (Fischer, 1968).

Лиганд Cp^* нашел широкое применение в химии актиноидов (особенно благодаря работам Маркса). Как и в случае лантаноидов, его основной функцией являются дополнительные электронодонорные свойства и стерическое экранирование по сравнению с незамещенным Cp . Наиболее часто используют реагенты $\text{Cp}^*_2\text{AnCl}_2$ ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$). Алкильные комплексы $\text{Cp}^*_2\text{AnR}_2$, получаемые из этих соединений, гораздо менее подвержены β -элиминированию по сравнению с аналогичными производными переходных металлов. Однако, как было обнаружено методом дифракции нейтронов, комплексы $\text{Cp}^*_2\text{AnR}_2$ стабилизируются кинетически за счет агостического взаимодействия с α - C-H связями алкильных лигандов.

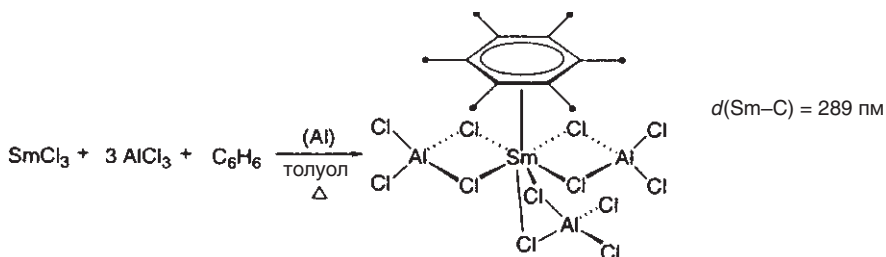
Химия $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{CH}_2\text{-}t\text{-Bu})_2$ представляет особый интерес (Marks, 1986). При нагревании это соединение вступает в реакцию активации связи C-H и циклометаллирования:



Торациклобутановое кольцо расщепляется в мягких условиях под действием CH_4 или H_2 благодаря значительному напряжению цикла.

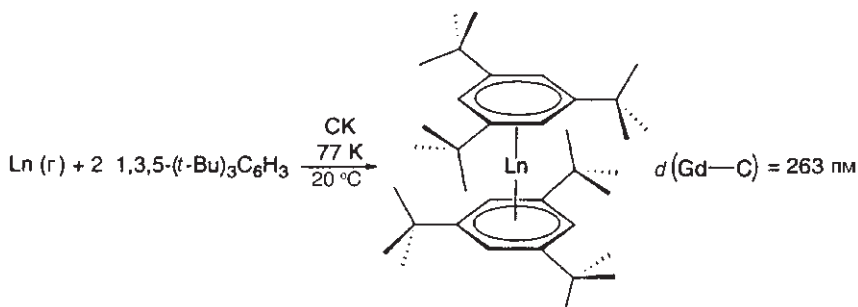
Связь лантаноидов и актиноидов с заряженными лигандами C_5H_5^- и $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ может образоваться уже за счет элементарного электростатического взаимодействия. Более сложный случай — взаимодействие Ln или An с нейтральным **ареном**, поскольку донорно-акцепторный синергизм имеет небольшое значение для f -элементов. Несмотря на это имеются многочисленные доказательства существования комплексов $(\eta^6\text{-арен})\text{Ln}^{\text{III},\text{II},0}$. Металлоорганическая химия актиноидов в этом аспекте пока крайне неразвита.

Комплекс типа $(\eta^6\text{-арен})\text{Ln}(\text{AlCl}_4)_3$ впервые получен для $(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Sm}(\text{AlCl}_4)_3$ (Cotton, 1986); координационное число иона Sm^{III} равно 9 или 12 в зависимости от того, какая дентатность приписывается ареноу.



Позднее были синтезированы аналоги с $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$. Считается, что орбитали $\text{Ln}(5d)$ играют важную роль в образовании связи Ln –арен, тогда как вклад орбиталей $\text{Ln}(4f)$ остается незначительным.

Нейтральные комплексы $(\eta^6\text{-арен})_2\text{Ln}$ образуют более широкий класс соединений, которые доступны по реакции соконденсации (СК) паров металла и лиганда (Clove, 1993):



c	Sc														
c	Y														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
°C	>0	н	>40	с	>-30	н	с	с	с	с	с	н	н	с	

с — стабильный, н — нестабильный, °C — температура разложения.

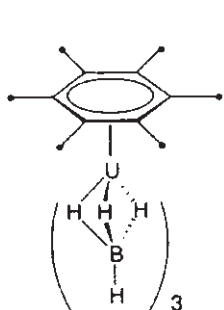
Шкала стабильности интересна тем, что подтверждает концепцию химической связи в сэндвичевых комплексах лантаноидов. Исходя из диаграммы МО для дибензолхрома, при конфигурации металла d^1s^2 (т. е. для Sc^0 , Y^0 и La^0) возможно прямое и обратное донирование. Такие соединения имеют 15 ВЭ и находятся в основном состоянии $^2E(e_g^3)$, что подтверждается спектроскопией ЭПР. Применение такого описания к лантаноидным комплексам $(\eta^6\text{-арен})_2\text{Ln}^0$ предполагает переход конфигурации $f^n s^2$ в конфигурацию $f^{n-1}d^1s^2$. Характерно, что в тех случаях, когда энергия такого перехода для центрального атома металла особенно велика, его комплексы оказываются нестабильными.

Эта концепция подразумевает донорно-акцепторный синергизм и значительную ковалентность связи $\text{Ln}-\text{арен}$, которая подтверждается следующими фактами:

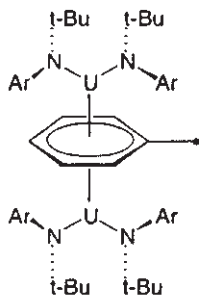
- расстояния $\text{Ln}-\text{C}$ в комплексе $(\eta^6\text{-арен})_2\text{Ln}^0$ значительно короче, чем в $(\eta^6\text{-арен})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{AlCl}_4)_3$, хотя $r(\text{Ln}^0) > r(\text{Ln}^{3+})$;
- длины связей $\text{C}-\text{C}$ арена удлиняются при координации с Ln^0 ;
- магнитные моменты комплексов $(\eta^6\text{-арен})_2\text{Ln}^0$ сильно отличаются от магнитных моментов свободных атомов Ln^0 , т. е. лиганд сильно возмущает электронную структуру металла.

Доказано, что связь $(\eta^6\text{-арен})-\text{Ln}$ должна быть термодинамически очень прочной; величина $D(\text{Ln}-\text{арен}) = 285 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для $[\eta^6\text{-1,3,5-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Gd}$ превышает аналогичное значение для дибензолхрома ($170 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Однако бисареновым комплексам лантаноидов необходимо еще и стерическое экранирование, которое достигается введением заместителей в ароматическое кольцо. Например, два лиганда $(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_3$ образуют защитный пояс из 12 метильных групп. Для особенно больших центральных атомов металлов La и Ce даже эти меры, по-видимому, недостаточны — бисареновые комплексы этих металлов не удается получить до сих пор. Большие атомные радиусы актиноидов могут быть причиной тому, что комплексы $(\eta^6\text{-арен})_2\text{An}$ неизвестны в настоящее

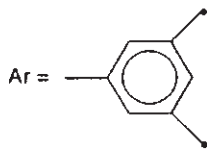
время. Получено только полусэндвичевое соединение $(\eta^6\text{-арен})\text{U}(\text{BH}_4)_3$, а также инвертированный сэндвичевый комплекс, в котором арен выступает в роли мостика.



(*Ephritikhine*, 1989)

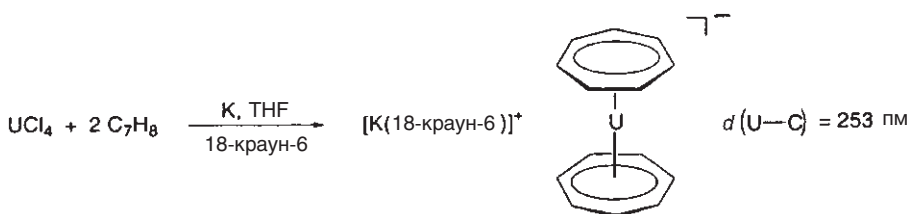


(*Cummins*, 2000)



В обоих случаях центральный атом урана стерически экранирован.

Комплексный анион $[(\eta^7\text{-циклогептатриенил})_2\text{U}]^-$ не имеет аналогов в химии d-элементов (*Ephritikhine*, 1995):



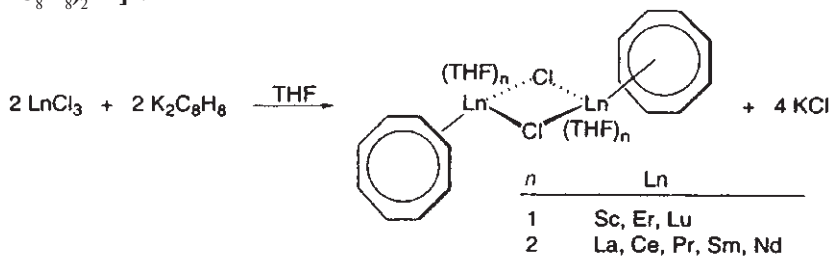
Этот новый тип сэндвичевых комплексов ставит интересные вопросы: о степени окисления центрального атома, о формальном заряде π -лиганда и об участии $\text{U}(5f, 6d)$ -орбиталей в образовании химической связи. В случае обычных циклических π -лигандов C_5H_5 (Cp) и C_8H_8 (COT) предположение о том, что они подчиняются правилу Хюккеля и имеют форму C_5H_5^- (6 π е) и $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ (10 π е), приводит к «разумным» степеням окисления для центрального атома металла, например: Cp_4U и $(\text{COT})_2\text{U} - \text{U}^{\text{IV}}(\text{f}^2)$. Однако если тот же подход применить к лиганду C_7H_7 в $[(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{U}]^-$, то мы получим нереалистичное распределение зарядов $[(\text{C}_7\text{H}_7^+)_2\text{U}^{-\text{III}}]^-$ или $[(\text{C}_7\text{H}_7^{3-})_2\text{U}^{\text{V}}]^-$. Квантовохимические расчеты с последующим анализом заселенности показывают, что распределение зарядов соответствует формуле $[(\text{C}_7\text{H}_7^{-1.7})_2\text{U}^{+2.5}]^-$ и атому урана в этом комплексе можно приписать степень окисления U^{III} (*Bursten*, 1997). Таким образом, лиганд C_7H_7 нельзя классифицировать в рамках модели $(4n+2)$ π -электронов.

Квантовохимические расчеты также позволили обнаружить, что и $5f$ - и $6d$ -орбитали урана взаимодействуют с e_2 -орбиталью лиганда C_7H_7 . Этот феномен мы обсудим более детально в следующем разделе, посвященном комплексам COT.

Хотя фрагмент $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}$ является наиболее часто встречающимся структурным звеном в металлоорганической химии f-элементов, фрагмент $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{M}$

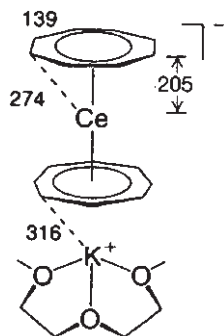
имеет фундаментальное значение. «Ураноцен» $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ проложил дорогу к новому классу металлоорганических сэндвичевых соединений $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{M}$.

Для лантаноидов известны две серии соединений $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{LnX}$ и $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ln}]^-$:

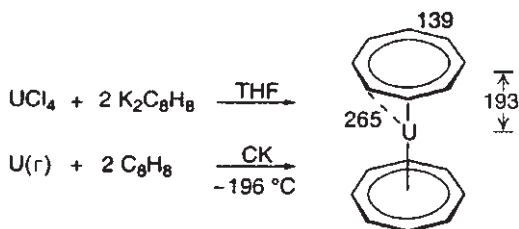


Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb

[K(диглим)][$(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}$]: бледно-зеленые кристаллы, парамагнитные, чувствительные к действию воздуха и воды. Оба восьмичленных кольца планарные, комплекс имеет симметрию D_{8d} . Сольватированный ион K^+ в этой контактной ионной паре расположен над центром одного из восьмичленных колец. Такой структурный тип характерен и для некоторых других лантаноидных комплексов ЦОТ (Raymond, 1972).



Высокая чувствительность к гидролизу и способность $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ln}]^-$ переносить ион $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ на другие металлы указывает на ионный характер связи. Поскольку церий — единственный лантаноид, который может быть четырехвалентным, нейтральные комплексы ограничены $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Ce}$ и его производными, например $(\text{Me-}\eta^8\text{-C}_8\text{H}_7)_2\text{Ce}$ (Streitwieser, 1991). В то же время широко распространены смешанные нейтральные соединения типа $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ с металлом в степени окисления +III. Исторически, первые сэндвичевые комплексы с лигандом C_8H_8 были получены для актиноидов (Streitwieser, 1968):



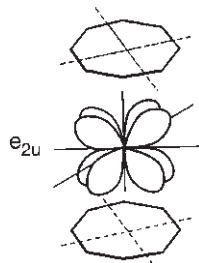
«Ураноцен» $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$: зеленые кристаллы, парамагнитные, пирофорные, но **устойчивые к гидролизу**. Правильные восьмичленные циклы; симметрия молекулы D_{8h} , $d(\text{C-C}) = 139$ пм (Raymond, 1969). $D(\text{U-C}_8\text{H}_8) = 347$ кДж·моль⁻¹.

Устойчивость «ураноцена» к гидролизу резко контрастирует с чувствительностью лантаноидных аналогов, что объясняется высокой степенью ковалентности связи в серии актиноидных комплексов $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{An}$.

Интересно подробно рассмотреть **природу химической связи** в таких соединениях. Как правило, считают, что и 5f- и 6d-орбитали участвуют во взаимодействии $\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8\text{-An}$. Детальное обсуждение электронного строения таких комплексов тяжелых элементов требует учета спин-орбитального взаимодействия и релятивистских эффектов. Здесь мы ограничимся диаграммой МО, которую для актиноидоцена получают так же, как для ферроцена (с. 448). Число валентных электронов в $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{An}$ больше, чем 18 [пример: $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ имеет 22 ВЭ = 8+8+6 или 10+10+2]. Использование диаграммы МО ферроцена для комплексов $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{An}$, таким образом, привело бы к заполнению анти-связывающих орбиталей. Однако в случае сэндвичевых комплексов f-металлов возможно взаимодействие орбиталей с e_{2u} - и e_{3u} -симметрией, которое дает новые связывающие МО для принятия дополнительных электронов.

Взаимодействия, имеющие симметрию e_{2u} , не могут реализоваться в сэндвичевых комплексах d-металлов. В случае же f-элементов такие взаимодействия позволяют образовать ковалентную связь с большими циклическими π -лигандами.


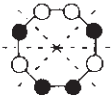

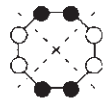


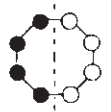


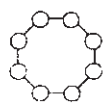
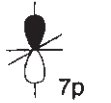
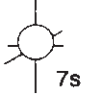


На диаграмме на с. 584 изображены приведенные по симметрии линейные комбинации π -орбиталей (ПСЛК; symmetry adapted linear combinations, SALC) двух параллельных лигандов $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ вместе с соответствующими орбиталями металла подходящей симметрии.



Квантовохимические расчеты с использованием релятивистской теории функционала плотности приводят к схеме энергетических уровней (с. 585), которая воспроизведена здесь в качественной форме (*Bursten*, 1998). Порядок молекулярных орбиталей напоминает порядок МО ферроцена до уровня e_{2g} . В отличие от ферроцена далее идут МО e_{2u} , e_{3u} , a_{2u} , которые образуются при участии 5f-орбиталей. Из-за менее эффективного перекрытия расщепление энергетических уровней этих МО меньше, чем аналогичное расщепление МО, образованных из 6d-орбиталей. Чтобы избежать сложных спин-спиновых взаимодействий, расчеты были выполнены для случая $\text{An}(\text{5f}^1)$, т. е. для комплекса $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Pa}$, однако полученная последовательность орбиталей должна сохраняться для других актиноидоценов. Кроме стартового в этом ряду соединения $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ (22 ВЭ, парамагнитен) были получены аналогичные комплексы тория (Th, 20 ВЭ, диамагнитен), протактиния (Pa, 21 ВЭ, парамагнитен), нептуния (Np, 23 ВЭ, парамагнитен), плутония (Pu, 24 ВЭ, диамагнитен) и америция (Am, 25 ВЭ, парамагнитен). Интересно отметить, что магнитные свойства этих соединений полностью соответствуют МО-диаграмме. Квантовохимические расчеты приводят к разумному распределению зарядов $(\text{C}_8\text{H}_8^{-1.5})_2\text{An}^{+3.0}$, а также хорошо воспроизводят геометрические параметры, включая *эндо-отгиб* связей $\text{C}-\text{H}$. Последнее предположительно отражает ковалентный вклад в связь $\text{An}-\text{C}_8\text{H}_8$. Рассчитанный барьер вращения колец C_8H_8 находится ниже энергии теплового движения kT при комнатной температуре, что соответствует свободному вращению в газовой фазе и в растворе. Схема МО предполагает наличие **правила 26 ВЭ** для актиноидоценов, которое выполняется для еще не синтезированного комплекса $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{Cm}$. Тот факт, что актиноидоцены, имеющие менее 26 ВЭ, также стабильны, является следствием небольшой разности

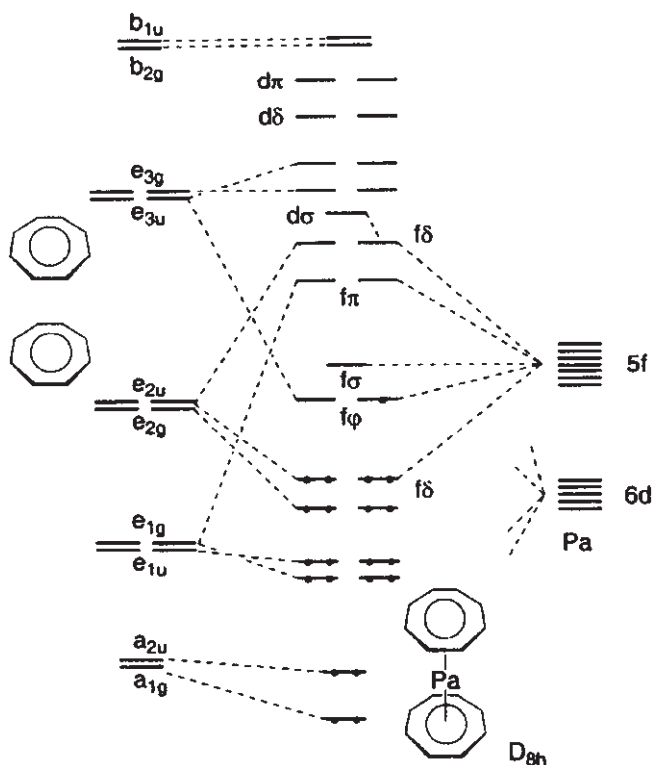
между энергиями $f\sigma$ и $f\sigma$; аналогичные исключения были отмечены ранее среди комплексов d-элементов для правила 18 ВЭ (ср. с. 253).

Комбинации орбиталей лиганда и металла в комплексе $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2\text{An}$

$\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ МО		$\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$	АО металла с подходящей симметрией		Тип связи металл- C_8H_8
Заполнение орбиталей	Симметрия	ПСЛК			
—	b_{1u}		—		
=	e_{3g}		e_{3u}	 5f	ϕ
\approx	e_{2u}		e_{2u}	 5f	δ
			e_{2g}	 6d	δ
\approx	e_{1g}		e_{1u}	 7p	π
			e_{1g}	 6d	π
\rightarrow	a_{2u}		a_{2u}	 7p	σ
			a_{1g}	 7s	σ
				 5f	
				 6d	

ПСЛК — приведенные по симметрии линейные комбинации орбиталей

Для большей ясности π -МО изображены сверху. Их фазы обращены (=нодальная плоскость). Включены только те ПСЛК лигандов, для которых существует эквивалентные по симметрии атомные орбитали металла. Сравните с последующей схемой МО. Новой особенностью является наличие ϕ -взаимодействий (e_{3u}).



Из диаграммы МО можно сделать вывод, что взаимодействие $5f-C_8H_8$ слабее, чем $6d-C_8H_8$. Так, граничные орбитали e_{3u} ($f\phi$) и a_{2u} ($f\sigma$) в основном расположены на металле, а из-за большой разницы в энергии между a_{2u} и орбиталями металла орбиталь $f\sigma$ является по сути несвязывающей. Наиболее значительный вклад в связь $An-C_8H_8$ со стороны f -орбиталей вносит $f\delta$ -МО(e_{2u}).

Переход к поздним актиноидоценом должен приводить к сжатию орбиталей $6d$, $5f$ и соответственно к меньшей ковалентности связи. В связи с этим интересно отметить, что экспериментальное определение энергии связи дало следующие результаты: $D(C_8H_8-Th) = 410$, $D(C_8H_8-U) = 347$ кДж·моль⁻¹ (Kutznetsov, 1986).

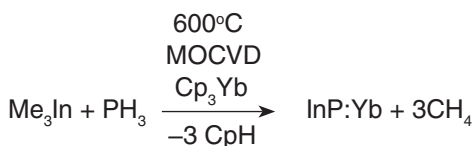
После такого обстоятельного обсуждения «химии для химиков» возникает вопрос о **практическом применении** органических производных f -элементов. Помимо гомогенного катализа (разд. 18.11.2.4.1) органические производные лантаноидов широко используются в качестве прекурсоров при получении материалов для электронных устройств. В современной промышленности распространенной задачей является нанесение пленок с контролируемой морфологией, что можно осуществить термическим разложением газообразных прекурсоров. Такие пленки применяются в полупроводниковых лазерах для телекоммуникационных технологий, в фотоэлектрических ячейках, диодах, а также при создании магнитных полупроводников и сверхпроводников. Наибольшее распространение получили прекурсоры на основе органических производных металлов (технология MOCVD).

Термическое осаждение летучих металлоорганических прекурсоров (MOCVD = Metal-Organic Chemical-Vapour Deposition)

Технология MOCVD базируется на реакциях типа



которые происходят на разогретой поверхности подложки и приводят к образованию полупроводников типа III/V или II/VI. Различные требования к составу и структуре слоев привели к детальному исследованию прекурсоров, причем металлоорганическая химия внесла в эти исследования значительный вклад (Cowley, 1989; O'Brien, 1992). Стабильность состояния окисления Ln^{III} , интересные спектральные и магнитные свойства, а также развитая для этих соединений металлоорганическая химия сфокусировали внимание исследователей на допировании f-элементами полупроводников III-V (Edelmann, 1997). Органические производные лантаноидов добавляются к основному прекурсор для допирования по типу $\text{E}^{\text{III}}\text{E}^{\text{V}}\text{:Ln}^{\text{III}}$. Наиболее часто в качестве источников Ln используют цикlopentадиенильные производные Cp_3Ln .



Благодаря близкому ионному радиусу иттербий занимает места индия в решетке InP и материал становится n-полупроводником. Аналогичным образом при введении эрбия образуется допированный полупроводник InP:Er или GaAs:Er; в последнем продукте Er располагается в тетраэдрических позициях кристаллической решетки GaAs. Концентрация допирующих атомов может достигать 10^{19} см^{-3} .

Применение цикlopentадиенильных производных лантаноидов в качестве источников Ln в технологии MOCVD крайне привлекательно, поскольку это позволяет контролировать температуру плавления и кипения соединений введением заместителей в Cp-кольцо. Так, температура сублимации при 10^{-3} атм для $(\text{R}-\text{Cp})_3\text{Nd}$ падает от 220°C для $\text{R} = \text{H}$ до 80°C для $\text{R} = i\text{-Bu}$. Этот параметр имеет ключевое значение, поскольку состав газовой фазы зависит от летучести компонентов.

Помимо MOCVD смешанные сэндвичевые комплексы $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$) можно использовать для получения оксидных пленок Ln_2O_3 в процессе плазменного газофазного осаждения (PECVD). При этом кислород для оксида поступает из плазмы Ar/O_2 , $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$, N_2/O или CO_2 . Эта технология потенциально перспективна для осаждения сверхпроводящих слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

18 Металлоорганический катализ

в лабораторном синтезе

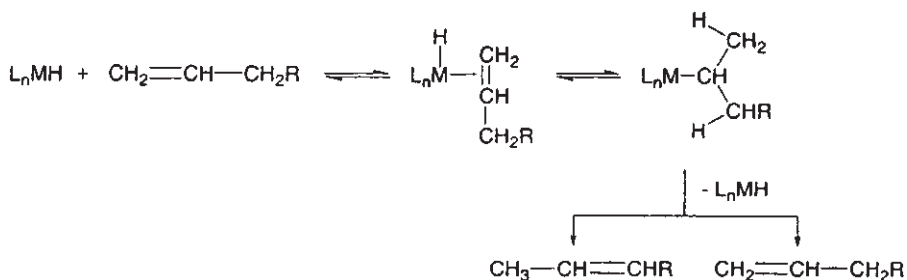
и промышленности

Применение металлоорганических соединений в органическом синтезе, в том числе в качестве катализаторов, было достаточно подробно рассмотрено ранее в нескольких разделах этой книги. Цель заключительной главы состоит в том, чтобы дать краткий обзор разнообразных методов, с помощью которых металлоорганическая химия вносит свой вклад в решение синтетических и технологических проблем.

Вводные замечания, касающиеся природы металлоорганического катализа, уже были изложены в разд. 12.2 и поэтому не будут повторяться. Однако активация связей C—H и C—C (разд. 13.2.2 и 13.2.3) вновь будет обсуждаться в настоящей главе. Следует еще раз подчеркнуть, что приведенные схемы каталитических циклов экспериментально были подтверждены лишь в редких случаях и в основном являются плодом разумной интуиции, хотя это несколько не ограничивает правомерность их использования в качестве полезных инструментов исследователя.

18.1. Изомеризация олефинов

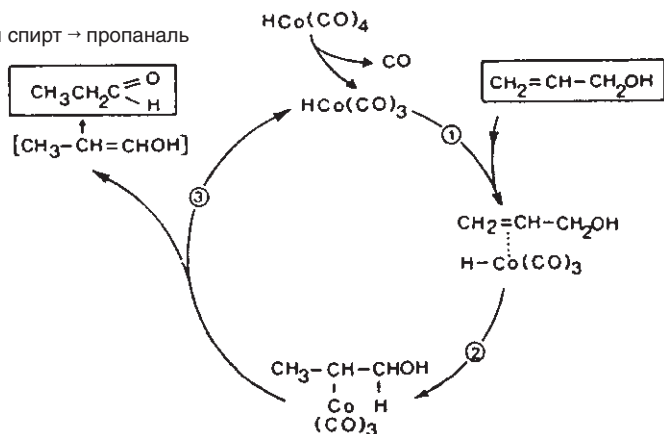
Катализ с использованием соединений состава L_nMH или смеси соединений $(R_3P)_2NiCl_2 + H_2$ в условиях гомогенной реакции позволяет осуществлять перегруппировку даже наиболее термодинамически устойчивых олефинов, т. е. эти вещества могут катализировать взаимопревращение олефинов различного строения, например, терминальные \rightleftharpoons внутренние и изолированные \rightleftharpoons сопряженные. Основные стадии состоят в следующем:



После гидрометаллирования по правилу Марковникова (водород присоединяется к атому углерода, несущему максимальное число атомов H) возможны два пути β -элиминирования, один из которых ведет к исходному соединению, а другой — к продукту изомеризации. Этот цикл ускоряет установление равновесия терминальный олефин \rightleftharpoons внутренний олефин.

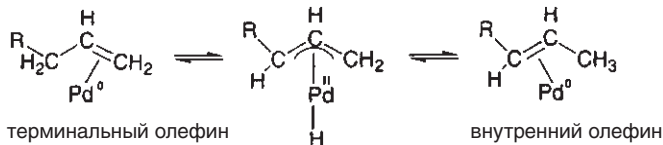
Пример:

аллиловый спирт → пропаналь

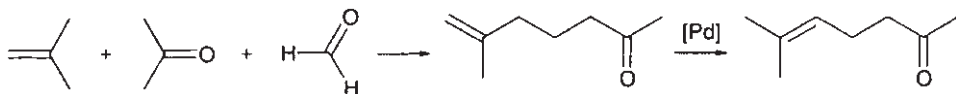


Если ввести в цикл DCo(CO)_4 , то единственным обнаруженным дейтерированным продуктом является $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CHO}$. Это доказывает то, что внедрение олефина протекает селективно по правилу Марковникова ②.

Для активных металлов (например, Fe, Rh и особенно Pd) наиболее вероятно образование промежуточных η^3 -аллильных комплексов. Структуру продукта определяет 1,3-гидридный сдвиг (Wells, 1974):



Такая аллильная изомеризация применяется для получения внутреннего непредельного кетона — интермедиата в синтезе витамина А (Pommer, 1974):



Кроме того, Pd-катализируемая изомеризация применяется для превращения терпеноидных субстратов в промежуточные соединения при синтезе парфюмерных продуктов. Изомеризация олефинов может сопровождаться другими катализируемыми реакциями, например гидроцианированием (разд. 18.2.6) и гидроформилированием (разд. 18.8).

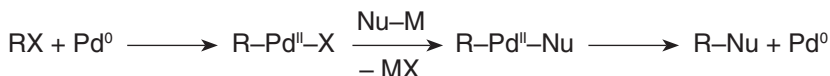
18.2. Реакции образования связей С—С

Главная задача органического синтеза — образование новых связей С—С — успешно решается с помощью современных каталитических реакций. Наиболее часто применяют реакции, **катализируемые палладием**, который обладает способностью облегчать протекание всех важных с точки зрения механизма элементарных химических стадий (диссоциация лигандов, окислительное присое-

динение, внедрение, восстановительное элиминирование и β -элиминирование водорода). Кроме того, палладий имеет следующие преимущества:

- устойчивость по отношению к субстратам, содержащим много функциональных групп;
- относительно низкая чувствительность органических производных Pd к действию воздуха и воды;
- низкая токсичность;
- низкая цена по сравнению с Rh, Ir и Pt.

Прототипом Pd-катализируемых процессов образования связей C—C является уже упоминавшаяся реакция Кумадэ (*Kumada*, с. 64). Металлоорганические соединения палладия $RPdX$ в отличие от соединений многих других металлов легко реагируют с нуклеофилами. Последующее восстановительное элиминирование образует связь нуклеофила с органическим остатком R и регенерирует Pd^0 . Это свойство позволяет организовать каталитический цикл

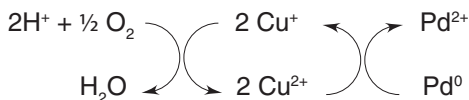


Реакции образования связи C—C с использованием реагентов Гриньяра в отличие от реакций, катализируемых палладием, могут быть проведены только стехиометрически. Это происходит потому, что соединения $RMgX$ реагируют с C-электрофилами и степень окисления Mg^{II} не изменяется.



Особое значение имеют Pd-катализируемые процессы, протекающие через интермедиаты со структурой $(\eta^3\text{-аллил})Pd$ (раздел 18.2.1).

Кроме реакций образования связей C—C, катализируемых соединениями Pd^0 , известны и другие процессы, которые требуют наличия соединений Pd^{II} (окисление олефинов, окислительное сочетание аренов, окислительное карбонилирование). В этом случае комплексы Pd^{II} восстанавливаются до соединений Pd^0 . Поэтому для организации каталитического цикла необходима реакция, которая регенерирует Pd^{II} (см. вакер-процесс, с. 612):



Благодаря многообразию реакций, катализируемых Pd, многие из них используются в качестве важной составляющей ряда промышленных процессов (*Tsuji*, 1990).

18.2.1. Аллильное алкилирование

Образование связи C—C в α -положении к карбонильной группе является основой многих процессов в классической органической химии, тогда как аналогичные реакции, протекающие по аллильным атомам углерода, долгое время оставались в тени.

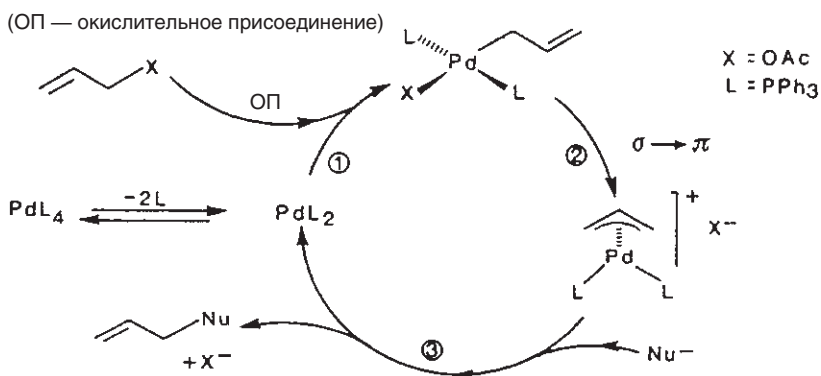
алкилирование
по α -карбонильному положению



алкилирование
по аллильному положению

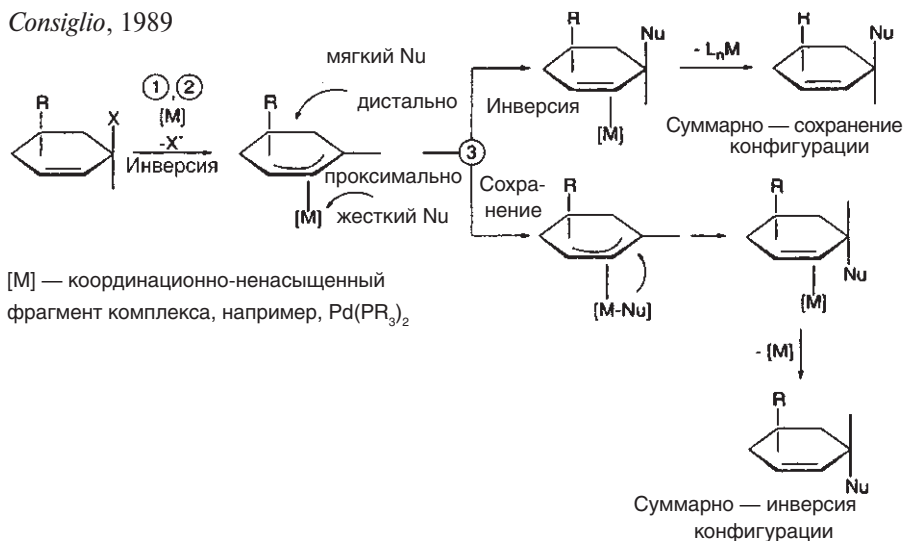


Как уже было сказано ранее (с. 408), реакции η^3 -аллильных лигандов интересны с точки зрения стереохимии. Катализируемое палладием замещение по аллильному положению можно описать следующим циклом (Tsuji, 1986):

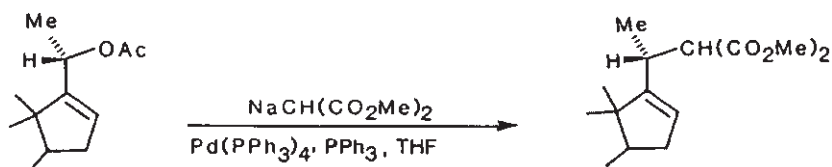


Промежуточные η^3 -аллильные комплексы могут быть получены несколькими путями, что расширяет круг возможных исходных соединений. Высокая реакционная способность η^3 -аллильных комплексов по отношению к нуклеофилам позволяет осуществлять образование связей С—С и С—гетероатом. Стереохимические особенности этих превращений можно продемонстрировать на примере циклического субстрата, в котором отсутствуют осложнения, связанные с изомеризацией через π - σ - π -перегруппировку во фрагменте аллил—металл (с. 405):

Consiglio, 1989



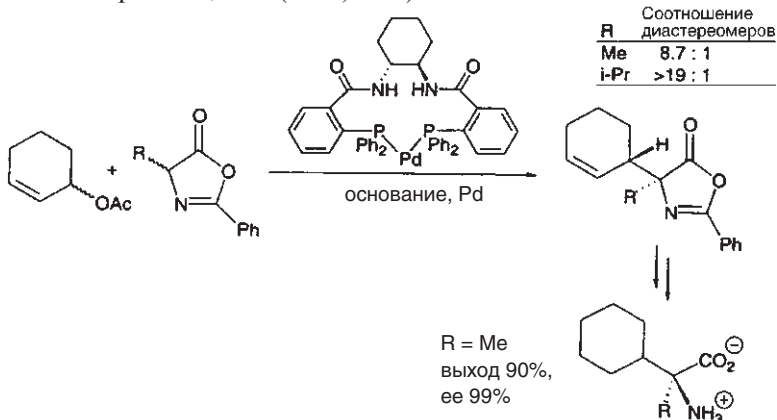
Образование η^3 -аллильного комплекса (стадии ① и ② в цикле Тсуи) происходит с инверсией. Направление атаки нуклеофилом ③ зависит от его природы; мягкие нуклеофилы атакуют *дистально* по отношению к атому металла и вызывают инверсию на этой стадии и, таким образом, сохранение конфигурации для процесса в целом. И наоборот, жесткие нуклеофилы сначала координируются с центральным атомом металла и оттуда переходят *проксимально* к аллильному лиганду. В результате происходит сохранение конфигурации на этой стадии и инверсия для всего процесса. Мягкие нуклеофилы — это стабилизированные карбанионы, S-, N- или P-нуклеофилы, а также некоторые O-нуклеофилы. Реагенты Гриньяра и цинкорганические соединения являются жесткими нуклеофилами. Стадию ③ можно также рассматривать как трансметаллирование, однако такая классификация не всегда является надежной. Примером атаки мягкого электрофила является аллилирование малонат-аниона, которое протекает с сохранением стереохимической конфигурации (Trost, 1980):



Региоселективность аллильного алкилирования отражается в следующем:

- Чаще всего нуклеофил атакует стерически менее загруженное положение η^3 -аллильного лиганда, однако электронные эффекты также играют важную роль. Поэтому контроль региоселективности аллильного алкилирования продолжает оставаться проблемой. Как правило, катализаторы на основе Ir дают разветвленные хиральные продукты (Helmchen, 2007).
- В присутствии нескольких аллильных заместителей легкость отщепления уходящей группы убывает в следующем ряду: $\text{Cl} > \text{OCO}_2\text{R} > \text{OAc} > \text{OH}$ (Bäckvall, 1992).

Асимметрическое аллильное алкилирование является весьма актуальной задачей, например для синтеза α -алкил- α -аминокислот. Использование циклического аллильного субстрата позволяет преодолеть осложнения, связанные с перераспределением *син*- и *анти*-заместителей, которое характерно для подвижных аллилов с открытой цепью (Trost, 1997):



В данном примере комплекс η^3 -аллил-Pd, образованный из аллилацетата и хирального катализатора, атакуется депротонированным азлактоном. Диастероселективность этой атаки объясняется тем, что хелатирующий лиганд при атоме Pd образует хиральный «карман». Диастеремерные аддукты могут быть затем разделены и основной диастереомер превращен в α -алкил- α -аминокислоту без рацемизации.

Дополнение 12. Асимметрическое аллильное алкилирование

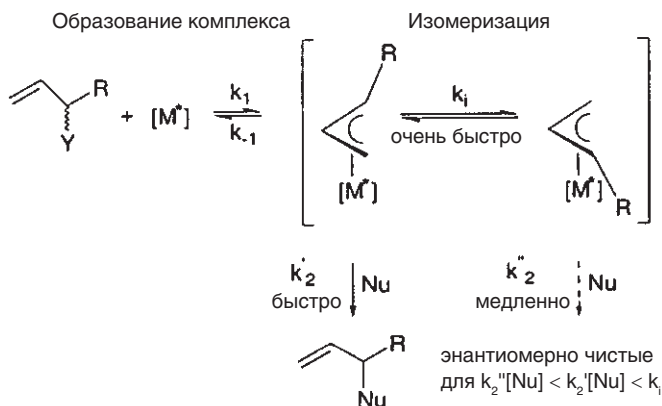
Систематическое рассмотрение энантиоселективного аллильного алкилирования находится вне темы настоящей главы, поэтому будут приведены только общие замечания и два конкретных примера.

В **энантиомерном синтезе** ахиральный или рацемический субстрат превращается в хиральный продукт, в котором один из энантиомеров преобладает (*энантиомерный избыток, ee*). Эта цель может быть достигнута следующими путями:

- **Стереоспецифическая атака** на прохиральный субстрат (*энантиофацио-селективность*). Такая атака может быть инициирована хиральным вспомогательным лигандом (например, спартеином при энантиоселективном карболитировании алкенов; с. 45) или путем блокирования одной стороны η^3 -аллильного лиганда при координировании металла (с. 590).
- **Энантиомер-специфическая атака** на рацемический субстрат. Энантиомерно чистый реагент и молекула субстрата образуют диастереомерные переходные состояния с различными энергиями, и поэтому пути, приводящие к двум энантиомерным продуктам, характеризуются различными скоростями реакции (*кинетическое расщепление*). Однако в этом случае для образования продукта требуется 1 эквивалент хирального реагента. Кроме того, требуемый энантиомерно чистый продукт может быть получен таким способом только с 50%-ным выходом (если субстрат не подвергается быстрой рацемизации).

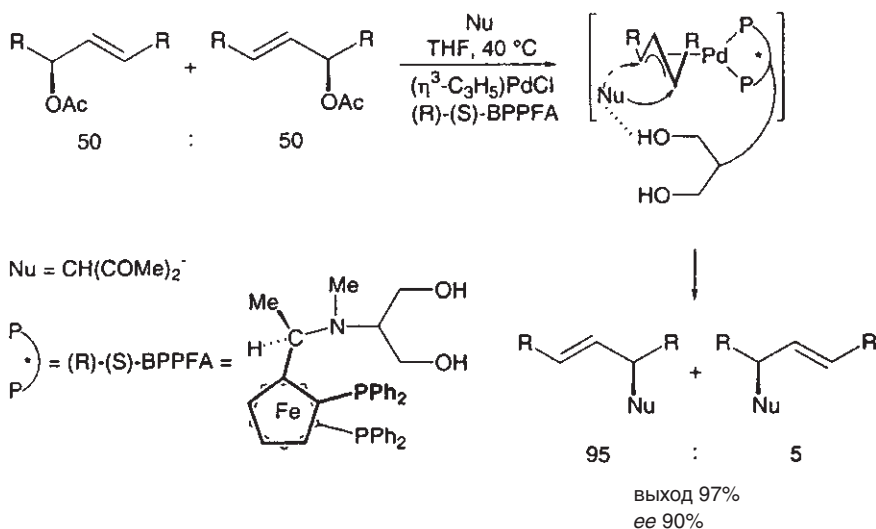
И наоборот, **энантиоселективный катализ** включает в себя перенос хиральной информации от энантиомерно чистого катализатора, присутствующего в очень малом количестве, к большому количеству субстрата. Если же хиральный субстрат является рацемическим, желательно чтобы **оба** его энантиомера были превращены в **один** требуемый энантиомер продукта. Это может быть осуществлено хиральным катализатором при следующих условиях:

- А** Скорость энантиомерной изомеризации комплекса катализатор-субстрат превышает скорость нуклеофильной атаки.



Реакция с нуклеофилом протекает через диастереомерные переходные состояния и поэтому имеет разные скорости для разных энантиомеров (k_2' и k_2''); образование продукта определяется суммарно значением констант k_1 и k_2' . В приведенной выше схеме нуклеофильная атака является региоселективной, однако это не всегда выполняется. Кроме того, факторы, управляющие скоростью изомеризации, весьма разнообразны, и их невозможно полностью контролировать.

Б Проблемы региоселективности нуклеофильной атаки можно избежать, если аллильный субстрат несет идентичные заместители R в 1,3-положениях. Два энантиомера образуют одинаковый интермедиатный η^3 -аллильный комплекс с диастереомерными терминальными атомами углерода, которые могут быть селективно атакованы нуклеофилом. Поскольку такая атака осуществляется дистально для мягких электрофилов, асимметрическая индукция в присутствии хирального катализатора производного ферроцена (R,S)-BPPFA сравнительно невелика. Она может быть увеличена, если аминогруппу катализатора снабдить «рукой», которая может взаимодействовать с атакующим нуклеофилом посредством водородной связи. В этом случае наблюдается направляющий эффект (Hayashi, 1988):



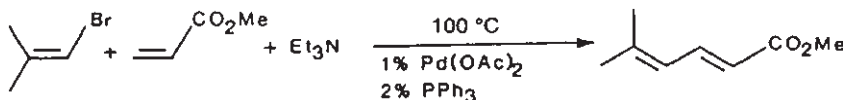
Заметим, что в этом асимметрическом каталитическом процессе **два** энантиомера рацемического стартового материала превращаются в один почти энантиомерно чистый продукт!

Оба примера в этом Дополнении отображают особенно успешные примеры асимметрического катализа с использованием хиральных комплексов металлов и иллюстрируют связанные с этим явлением гипотезы и последующие (*ex post facto*) объяснения. Однако редко когда асимметрический катализ может быть спланирован полностью рационально, поскольку мало что известно о механизме реакции. Интермедиаты, как правило, имеют короткое время жизни и, часто, не поддаются идентификации. Согласно Нойори (Noyori), успешный асимметрический катализ все еще зависит от интуиции химика-органика, которая опирается на весь арсенал стехиометрических реакций, а также на превосходное владение органической стереохимией.

18.2.2. Реакция Хека

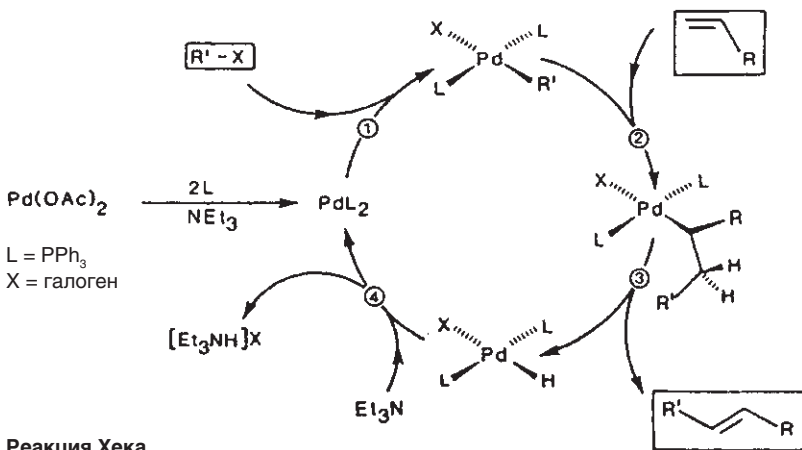
В результате этой реакции, независимо открытой Мизороки (Mizoroki, 1971) и Хекком (Heck, 1972), винильный атом водорода замещается на винильную, арильную или бензильную группу.

Пример:

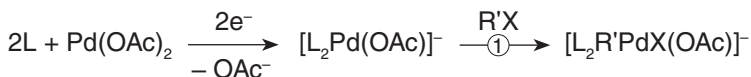


Катализатором является комплекс Pd^0 , образующийся *in situ* из соли Pd^{II} . Восстановление осуществляется при действии фосфина Ph_3P (при этом образуется продукт окисления Ph_3PO) или алкена. Именно эта реакция ответственна за часто наблюдаемый индукционный период.

Для объяснения механизма реакции Хека предложена определенная последовательность элементарных стадий: окислительное присоединение ① $\text{R}'\text{X}$ к соединениям Pd^0 сначала приводит к *транс*- $\text{R}'\text{PdL}_2\text{X}$. Чтобы предотвратить быстрый распад этого интермедиата путем β -элиминирования, $\text{R}'\text{X}$ должен быть только арил-, бензил- или винилгалогенидом. После внедрения ② олефина в связь $\text{Pd}-\text{C}$ β -элиминирование ③ приводит к высвобождению замещенного олефина. Катализатор PdL_2 регенирируется на стадии ④ при реакции с Et_3N , который расходуется в стехиометрическом количестве:



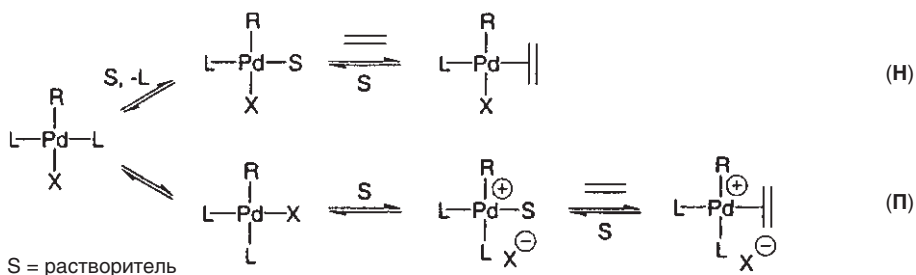
Электрохимическое исследование Аматоре (*Amatore*, 2000) этого классического каталитического цикла подчеркивает роль анионов OAc^- и X^- в механизме реакции. Истинными интермедиатами реакции являются анионные, а не нейтральные комплексы палладия:



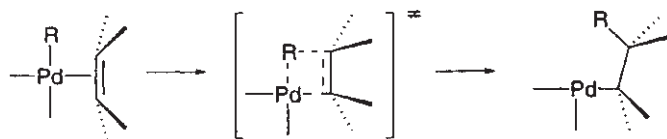
Принимая во внимание это уравнение, можно легко объяснить влияние анионов на скорость окислительного присоединения ①.

Стадия ② также заслуживает пристального изучения, так как она включает в себя фактическое образование связи $\text{C}-\text{C}$ и ответственна за субстратную

селективность, а также за регио- и стереодискриминацию (*Beletskaya*, 2000). До настоящего момента невозможно сделать окончательное заключение о механизме процесса, поэтому в тексте приведены только ряд примеров влияния некоторых важных факторов. Реакция внедрения предшествует координации алкена с Pd, которая может протекать по полярному (II) или неполярному (H) пути:



Последующее внедрение рассматривается как согласованный процесс:



Из наличия альтернативных путей реакции H и II, которые определяются полярностью среды, природой лиганда (два монодентатных L или один хелатирующий L-L) и анионом X⁻, а также характером протекания стадии внедрения, можно заключить, что структура продукта реакции Хека контролируется электронной плотностью и стерической напряженностью алкена.

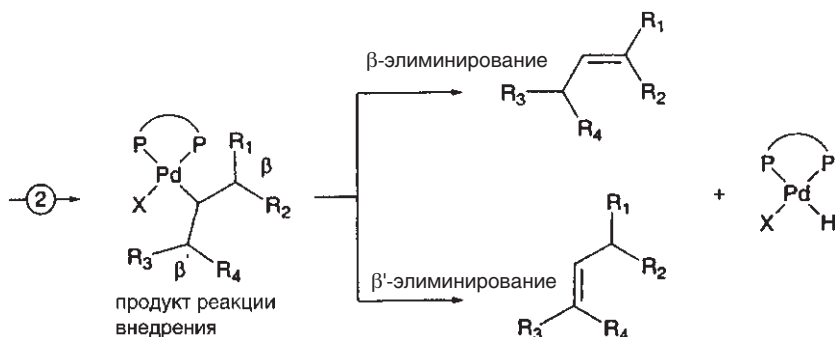
Современное исследование арилирования стирола (проведенное в стехиометрическом варианте) показало, что региселективность зависит от степени катионности арилпалладиевого интермедиата. Условия реакции, которые способствуют полярному пути II, явно ухудшает региоселективность. Кроме того, играет роль конформационная подвижность хелатирующего фосфинового лиганда (*Åkermark*, 1999):



X ⁻	Растворитель	%	%
OTf ⁻	DMF/H ₂ O (9:1)	42	58
PF ₆ ⁻	DMF	43	57
I ⁻	DMF	20	80
OTf ⁻	THF	8	92

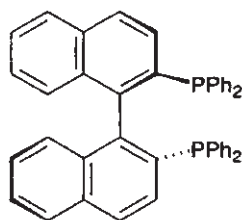
Интересно, что стерически не нагруженный пропен $\text{MeCH}=\text{CH}_2$ дает продукты $\text{Me(Ph)C}=\text{CH}_2/\text{MeCH}=\text{CHPh}$ в соотношении $\approx 9:1$ независимо от условий реакций.

Другая причина ухудшения региоселективности реакции Хека может быть объяснена конкурирующими реакциями β -гидридного элиминирования:

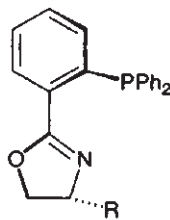


Кроме того, алкен может внедриться по связи $\text{Pd}-\text{H}$ в $(\text{P}-\text{P})\text{Pd}(\text{X})\text{H}$, что опята может привести к изомеризации.

Вопреки всем этим трудностям были развиты энантиоселективные варианты реакции Хека (Shibasaki, 1999). При этом использовались хиральные хелатирующие лиганды, к примеру, классический лиганд BINAP, а также другой недавно предложенный лиганд, представляющий собой оксазолиновое производное:

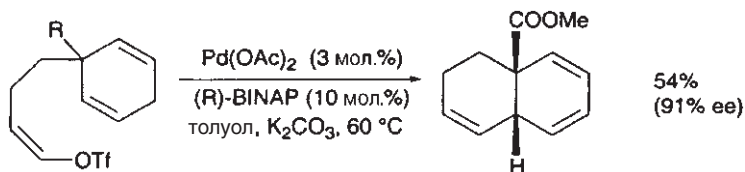


(R)-BINAP (Noyori, 1990)

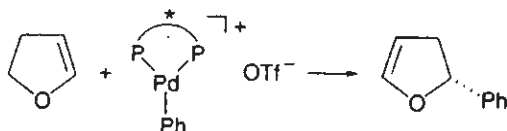


о-фосфинофенилоксазолин (Pfaltz, 1996)

Более высокая энантиоселективность достигается тогда, когда реакционные условия приводят к реализации полярного пути II, поскольку хиральный лиганд в этом случае остается связанным с Pd бидентатным способом и оптическая индукция, таким образом, является более эффективной. Кроме того, целесообразно ограничить количество возможных региохимических процессов, например благодаря использованию эндоциклических аренов или внутримолекулярной реакции Хека. Первые и наиболее хорошо изученные примеры асимметрических реакций Хека основаны на этой стратегии:



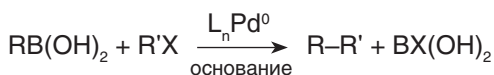
Были также разработаны *межмолекулярные* асимметрические реакции Хека (Hayashi, 1991):



Эта реакция была существенно улучшена путем использования хирально-го оксазолинового лиганда, предложенного Пфальцем (*Pfaltz*). В конце концов, одна из самых важных задач органической химии была решена: реакции Хека были использованы для энантиоселективного конструирования *четвертичных атомов углерода* (Overman, 1994). Следует учитывать, что во всех приведенных примерах мы далеки от теоретического понимания механизма хирального переноса от лиганда к субстрату в условиях реакции Хека и прогресс в этой области пока является исключительно эмпирическим.

18.2.3. Реакция Сузуки

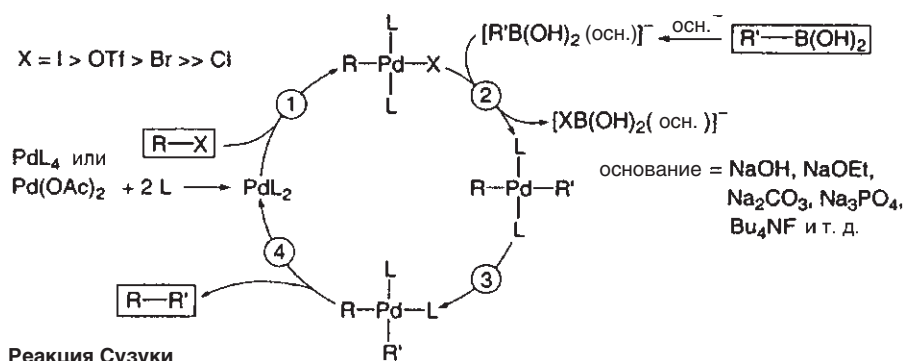
Этот важный процесс часто используется при кросс-сочетании и представляет собой катализируемую палладием реакцию борорганического соединения (обычно производного борной кислоты) с алкенил-, алкинил- или арилгалогенидом.



С производными борных кислот легко работать, они устойчивы к действию воздуха, воды и высокой температуры. Однако из-за относительно высокой стабильности для образования активных реагентов, переносящих анионы, требуется предварительная кватернизация атома бора до боронат-аниона с использованием оснований, таких как OH^- , OAc^- , OEt^- или F^- . Классический каталитический цикл реакции Сузуки, как предполагается, протекает через нейтральные комплексы Pd^0 :

R = аллил, бензил,
арил, алкенил, алкинил

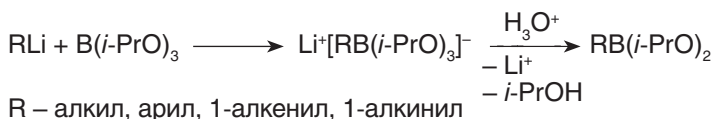
R' = алкил, алкенил, арил



Как и реакция Хека, реакция Сузуки начинается с окислительного присоединения ①, но в реакции Хека за этой стадией следует *син*-присоединение алкена, а в случае реакции Сузуки имеет место замещение X на R⁻ ② (трансметаллирование). После *транс* → *цис*-перегруппировки ③ в реакции Хека протекает β-гидридное элиминирование, тогда как в реакции Сузуки завершает цикл восстановительное элиминирование. Для реакции Сузуки недавно были постулированы анионные интермедиаты, в которых анион из прекурсора Pd^{II} или X⁻ из реагента R–X остаются связанными с Pd⁰ (Amatore, 2000).

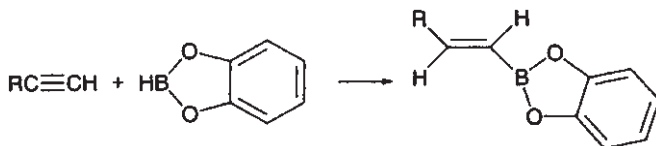
Кроме легкости работы с производными борных кислот существуют другие позитивные факторы, которые приводят к широкому применению реакции Сузуки, а именно устойчивость к функциональным группам (OH, NH, CO, NO₂ и CN), низкая токсичность реагентов и высокая селективность кросс-сочетания. Имеется несколько методов получения требуемых борорганических реагентов:

Метатезис

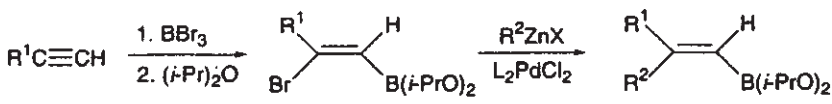


Применение триизопропилбората подавляет многократное алкилирование атома бора.

Гидроборирование

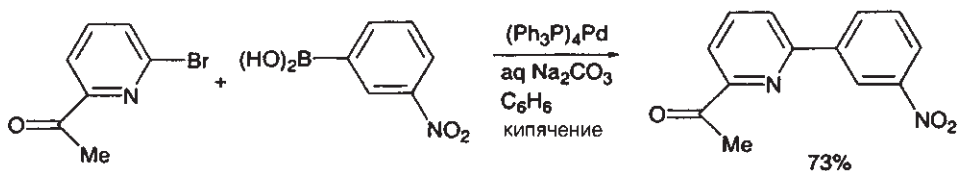


Галоборирование

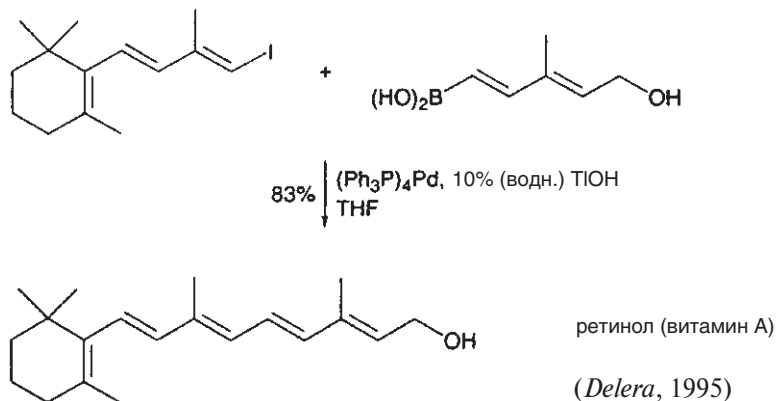


Преимущества реакции Сузуки демонстрируется следующими тремя примерами:

- Толерантность к функциональным группам

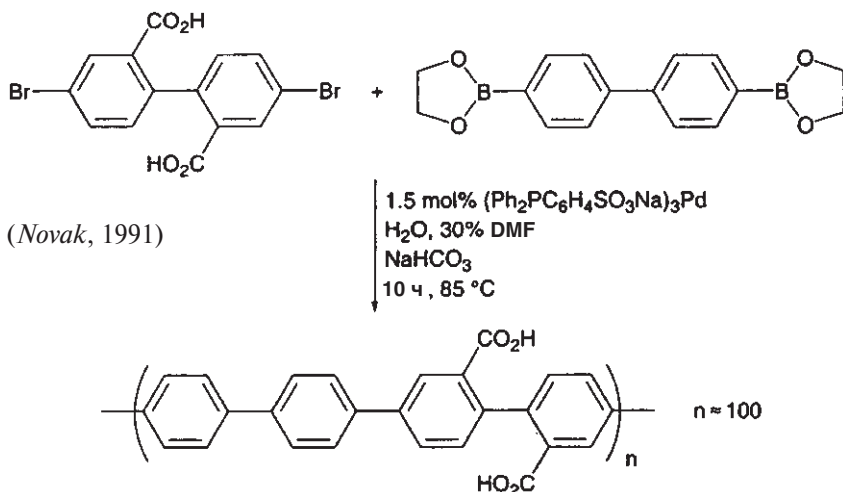


- Регио- и стереоконтроль при синтезе полиенов



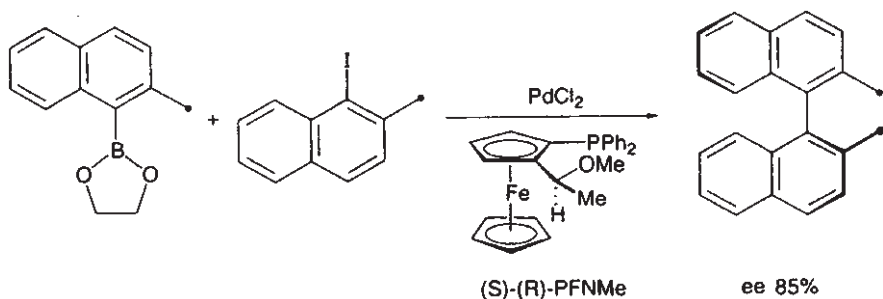
Отметим, что соответствующий терминальный альдегид (*транс*-ретиаль) является хромофором в бактериородопсине, входящем в фотосистему *Halobacterium salinarium*.

- Многократное связывание с производными поли-*n*-фенилена

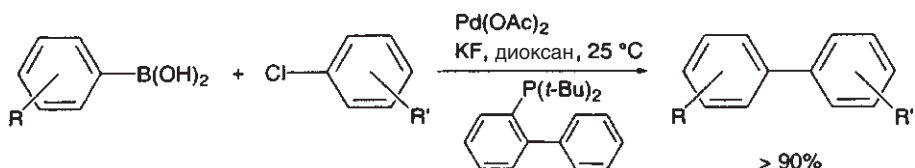


Поли-*n*-фенилены являются жесткими стержневидными молекулами с потенциально интересными физическими свойствами, которые могут иметь практическое значение (в электронике благодаря их электропроводности, для создания светоизлучающих диодов OLED, в нелинейной оптике NLO). Приведенный выше пример описывает синтез в водной фазе водорастворимых поли-*n*-фениленов в присутствии водорастворимого катализатора. Немодифицированные поли-*n*-фенилены нерастворимы в обычных растворителях, что затрудняет их применение.

В настоящий момент также известен асимметрический вариант реакции Сузуки. Применение хирального катализатора позволяет проводить энантио-селективный синтез бинафтильных соединений (Cambridge, 2000):



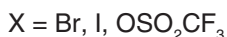
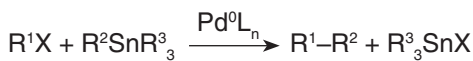
Варьирование природы катализаторов позволяет распространить реакцию Сузуки на арилхлориды (классический метод ограничен иодидами, бромидами и трифлатами). Как было показано, особенно полезной является модификация вспомогательных лигандов: очень хорошо проявляют себя объемистые, богатые электронами фосфины (*Buchwald*, 1999).



Очевидно, что лиганд с высокой электронной плотностью стимулирует окислительное присоединение ①, а стерическая напряженность способствует восстановительному элиминированию ③. Реакция может идти и в отсутствие фосфиновых лигандов: Кабалка (*Kabalka*, 2001) показал, что сочетание по Сузуки протекает над палладиевой чернью, хотя только с очень реакционноспособными реагентами, такими как смесь $\text{ArB}(\text{OH})_2/\text{ArI}(\text{ArCH}_2\text{Br})/\text{KF}/\text{Pd}^0/\text{CH}_3\text{OH}$. Естественно, что катализатор в этом случае может быть легко регенерирован.

18.2.4. Реакция Стилле

Другим интересным способом образования связи C—C является катализируемая палладием реакция Стилле. В ней используются доступные оловоорганические производные с различными заместителями (разд. 8.3.1), реакция протекает в мягких условиях и не затрагивает функциональные группы, что сделало ее незаменимой при синтезе сложных органических молекул, например макроциклов.



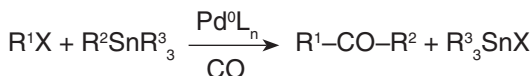
Применение стерически затрудненных фосфиновых лигандов, таких как $(t\text{-Bu})_3\text{P}$, и основных добавок (CsF) позволяет проводить кросс-сочетание арилхлоридов (*Fu*, 1999). Ряд электрофилов R^1X может быть очень широк, однако R^1 не должен содержать структурных элементов, способных к β -гидридному элиминированию.

Реакционная способность $R^2SnR^3_3$ возрастает в ряду

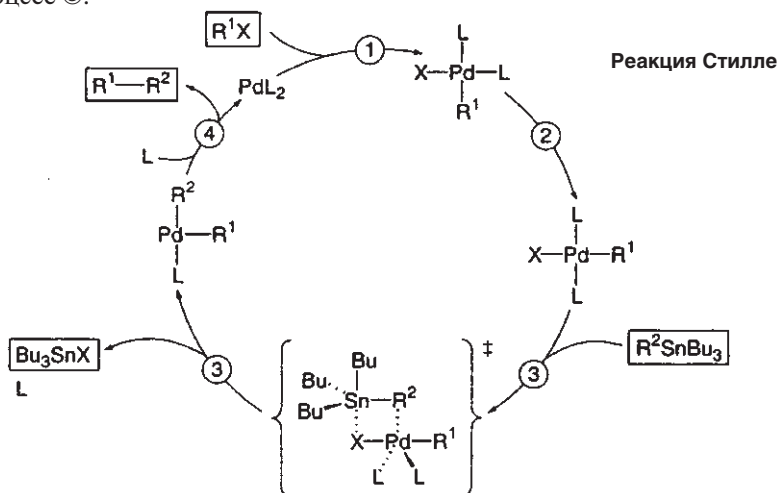
$R^{2,3} = \text{алкил} < \text{ацетонил} < \text{бензил} \approx \text{аллил} < \text{арил} < \text{алкенил} < \text{алкинил}$

Так, использование R^2SnMe_3 позволяет осуществлять целенаправленный перенос *только одной* ценной группы R^2 . Реакция может протекать на воздухе и не затрагивает такие заместители, как NO_2 , CN , OCH_3 , $COOR$, $COOH$ и даже CHO .

В присутствии CO получают кетоны:

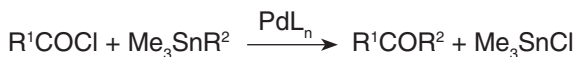


Согласно недавнему исследованию (*Espinet*, 2000) механизма реакции Стилле, скоростьопределяющей стадией является перенос остатка R^2 от олова к палладию (трансметаллирование) и замещение L , протекающие как согласованный процесс ③:



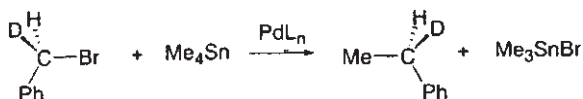
Интермедиат R^1R^2PdL непосредственно генерируется в *цис*-форме, которая необходима для восстановительного элиминирования ④. Стадия ③ протекает медленнее, а стадия ④ быстрее, чем типичные реакции β -гидридного элиминирования. Поэтому отсутствие атомов β -H необходимо только для группы R^1 , а не для R^2 .

Следующие примеры иллюстрируют некоторые особенности реакции Стилле.

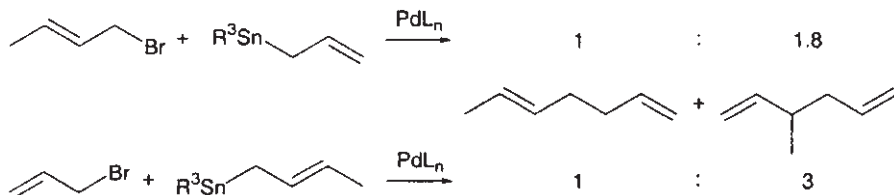


В этом **синтезе кетона** можно использовать стерически напряженные хлорангидриды кислот, а также α, β -ненасыщенные хлорангидриды кислот, поскольку 1,4-присоединение не происходит. Кроме того, R^2SnMe_3 не реагирует с образующимся кетоном, что обеспечивает высокую хемоселективность. **Прямое сочетание** бензилгалогенидов с органическими производными олова протекает с инверсией конфигурации при хиральном бензильном атоме углерода

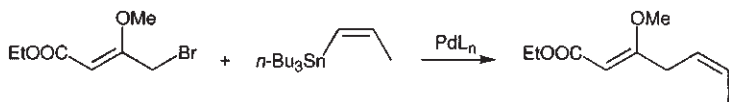
(окислительное присоединение ① сопровождается инверсией, а восстановительное элиминирование ④ протекает с сохранением конфигурации):



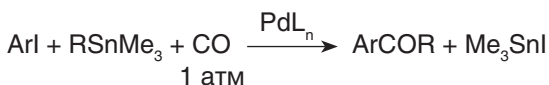
Сочетание аллилбромидов с аллильными производными олова сопровождается аллильными перегруппировками:



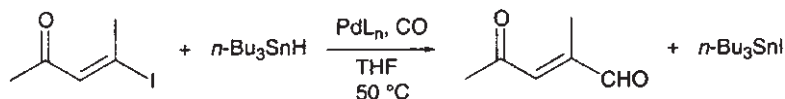
Наоборот, алкенильные производные олова подвергаются сочетанию с сохранением конфигурации при двойной связи:



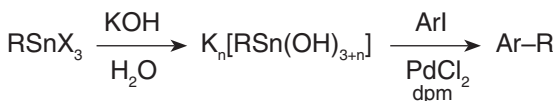
Особенно полезной реакцией является **заместительное карбонилирование**, при котором внедрение CO происходит между окислительным присоединением ① и трансметаллированием ③. Этот метод позволяет получать кетоны в присутствии групп OH и NH₂ и без использования хлорангидридов кислот.



Использование оловоорганических гидридов приводит к образованию альдегидов:



Недостатком реакции Стилле является высокая токсичность летучих тетразамещенных органических производных олова. Трихлоростаннильные органические производные олова RSnCl_3 имеют меньшую токсичность и «более экономичны» в отношении количества групп R; кроме того, они позволяют проводить реакцию Стилле в водной среде (*Beletskaya, Collum*, 1995). Подходящими водорастворимыми фосфиновыми лигандами являются сульфаты $\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (dpm). Кросс-сочетание, вероятно, происходит через водорастворимые органические станнаты(IV), а добавление dpm в некоторых случаях не требуется:

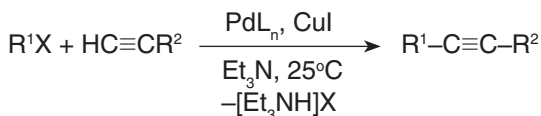


R = Me, Ph, CH₂CH₂COOH и т.д., X = Cl, Br

Методика является весьма удобной благодаря доступности реагентов $R\text{SnX}_3$ и физиологической безвредности чисто неорганических побочных соединений олова. Реакции Хека и Сузуки также можно провести в водной среде.

18.2.5. Реакция Соногаширы

Соногашира (*Sonogashira*, 1975) обнаружил, что жесткие условия реакции сочетания между алкинилами меди и органическими электрофилами в условиях реакции Стефенса-Кастро могут быть смягчены в присутствии в качестве катализаторов соединений Pd^0 и Cu^I и избытка основания. Часто основанием может служить растворитель:



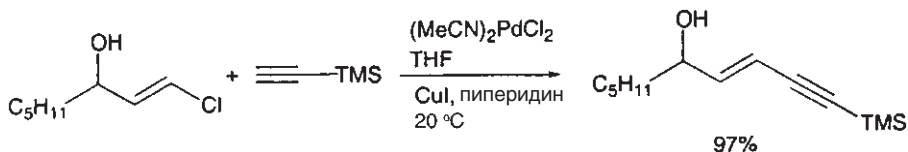
$\text{X} = \text{Br}, \text{I}$

$\text{R}^1 =$ арил, алкенил, ацил, аминокарбонил

R^2 варьируется в широких пределах

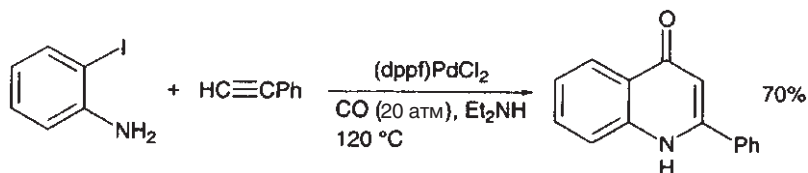
Механизм этой реакции сочетания согласуется с уже знакомой схемой, в которой образовавшийся интермедиат $\text{CuC}\equiv\text{CR}^2$ переносит алкинильный остаток на атом палладия (см. стадию ② реакции сочетания Сузуки). За этим следует восстановительное элиминирование и образование конечного продукта. Освободившиеся ионы Cu^I могут вновь образовать алкинильные комплексы меди, так что процесс является каталитическим и относительно Cu^I . Реакция толерантна по отношению к различным функциональным группам, протекает в мягких условиях и соответственно весьма широко применяется в синтезе.

Например:



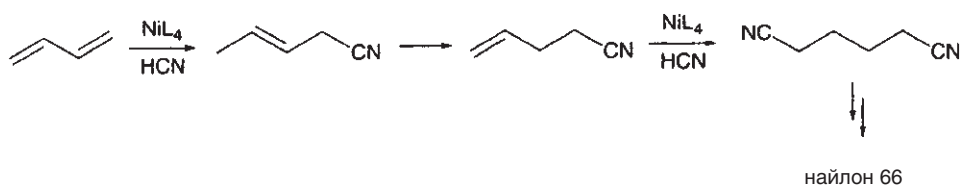
Кросс-сочетание этого типа является особенно ценным методом конструирования эндиновых структурных элементов в синтезе антибиотиков (*Magnus*, 1990).

Реакция Соногаширы имеет также карбонилирующий вариант. Следующий пример описывает синтез пиридона, в котором сочетание и карбонилирование протекают в тандеме с циклизацией (*Kalinin*, 1992)

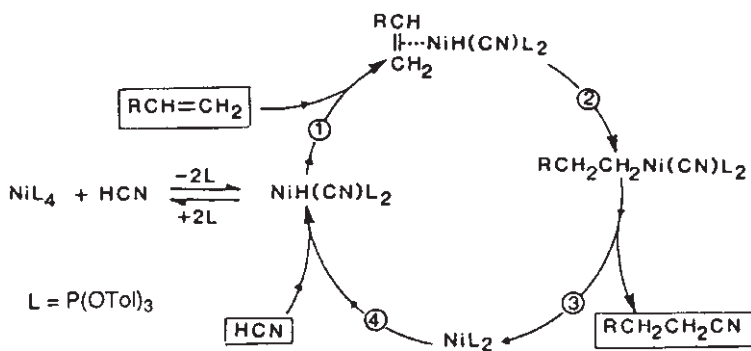


18.2.6. Гидроцианирование

Образование связи C—C путем присоединения HCN к алкенам, алкинам и карбонильным соединениям дает соответствующие нитрилы. Легкое превращение остатка CN в другие функциональные группы, а также наличие широкого набора олефинов, получаемых в результате SHOP-процесса (с. 636, 644), открывают путь ко многим важным органическим интермедиатам. Наиболее крупнотоннажным применением гомогенного каталитического процесса этого типа является производство адипонитрила из бутадиена и HCN в присутствии $[(\text{ArO})_3\text{P}]_4\text{Ni}$ (Du Pont):



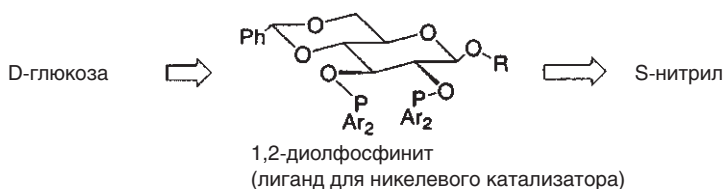
В этом случае прекатализатор NiL_4 превращается в реально действующий катализатор $\text{NiH}(\text{CN})\text{L}_2$ путем отщепления лиганда и окислительного присоединения HCN. Каталитический цикл демонстрирует уже знакомую нам последовательность — координация ①, внедрение ②, восстановительное элиминирование ③ и окислительное присоединение ④:



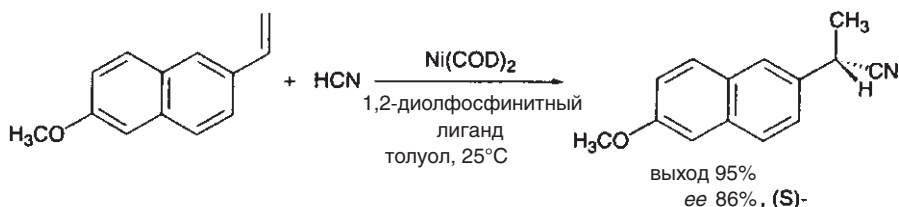
Гидроцианирование

Кислоты Льюиса используются как сокатализаторы: они ускоряют гидроцианирование и в том случае, если являются достаточно объемистыми (BPh_3), увеличивают долю линейного продукта. Координация кислот Льюиса, вероятно, происходит по CN-группе (Tolman, 1986).

Гидроцианирование может происходить энантиоселективно. Энантиомерно чистые сахара были использованы как спиртовой компонент для синтеза фосфинитного лиганда, входящего в состав катализатора (RajanBabu, 1992, 1994):



Примером такого применения является асимметрический синтез прекурсора (S)-напроксена (см. с. 625):



Энантиоселективной стадией, вероятно, является внедрение ②. Удачным обстоятельством является то, что природный сахар D-глюкоза, внедренный в катализатор, приводит к образованию желаемого с фармакологической точки зрения энантиомера (S)-напроксена!

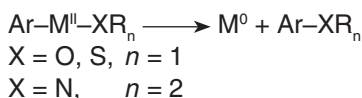
18.3. Образование связи С—гетероатом

Классический подход к образованию связей арен—гетероатом (ароматическое нуклеофильное замещение) требует жестких условий реакции или активированных аренов. Помимо этого, связи С—гетероатом могут быть образованы с помощью реакций присоединения к алкенам или алкинам. Применение элементоорганических соединений в реакциях этих двух типов описывается в следующих разделах.

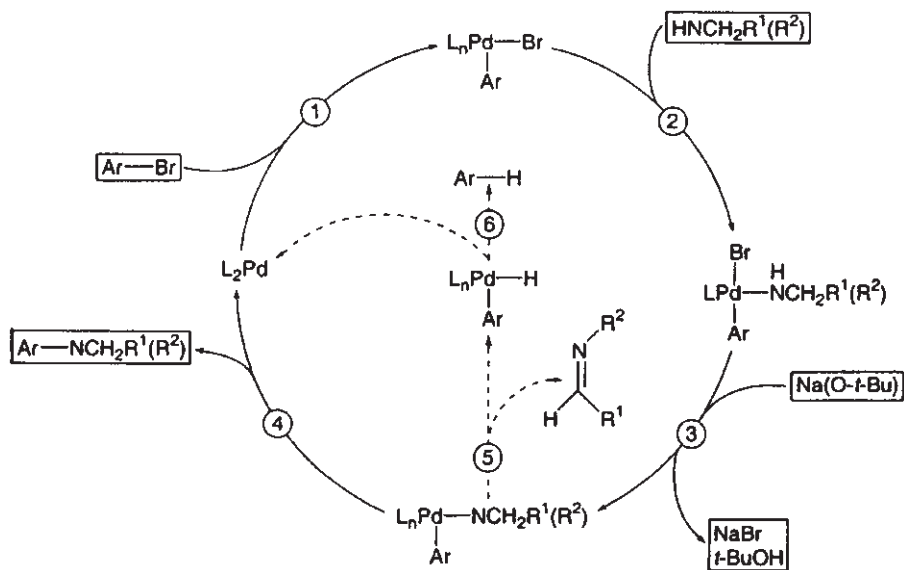
18.3.1. Аминирование аренов

Существует большой спрос на ароматические амины, которые имеют многочисленные применения — от лекарств до полимеров со специальными свойствами. Поэтому превращение арилгалогенидов или фенолов в амины в мягких условиях имеет значительную практическую ценность.

Недавние достижения в палладий-катализируемом аминировании аренов (Buchwald, 1998; Hartwig, 1998) привели к возникновению абсолютно новой области применения элементоорганической химии. Как и в случае образования связи С—С в упомянутых ранее реакциях кросс-сочетания, главной стадией этого процесса является образование связи С—гетероатом путем восстановительного элиминирования:



Среди этих реакций Pd-катализируемое аминирование аренов является наиболее разработанным процессом, уже повсеместно применяемым в промышленности.



Аминирование аренов

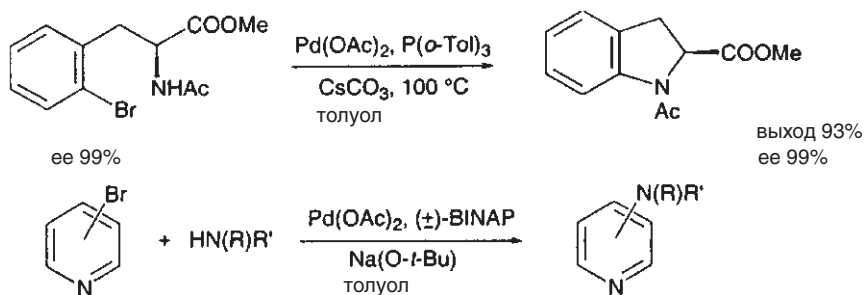
Предложенный каталитический цикл напоминает реакцию Стилле за исключением того, что не требует участия оловоорганического соединения. Вместо этого, после окислительного присоединения ① координация амина с палладием ② сопровождается депротонированием до амидного лиганда ③ и восстановительным элиминированием ариламина ④. Отмеченная пунктиром ветвь (---) указывает на то, что может иметь место процесс β-гидридного элиминирования ⑤ с образованием имида $R^1(H)C=NR^2$ и ArH в виде побочных продуктов. Этот процесс сопровождается регенерацией катализатора L_nPd ⑥.

Выбор условий реакции, наиболее подходящего катализатора, основания и растворителя определяется опытом исследователя.

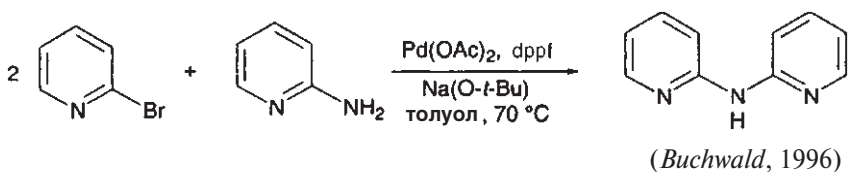
Можно сделать следующие обобщения:

- реакция устойчива к функциональным группам,
- кросс-сочетание предпочтительно для обедненных электронами аренов и богатых электронами аминов,
- для кросс-сочетания первичных аминов с аренами требуется наличие хелатирующих лигандов в комплексе Pd,
- в том случае если катализатор включает в себя хелатирующий реагент, такой как BINAP или dppf, межмолекулярное кросс-сочетание с хиральными аминами происходит с сохранением конфигурации при S_N ,
- наоборот, если в качестве катализатора используются комплексы Pd с монодентатным лигандом, происходит исключительно внутримолекулярное кросс-сочетание с сохранением конфигурации при S_N .

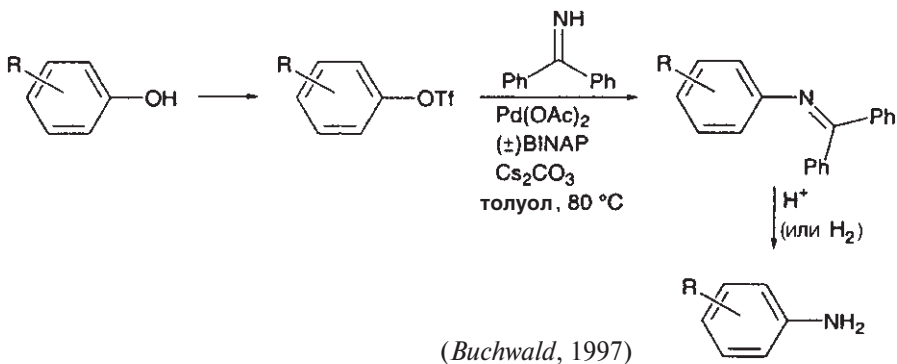
Следующие примеры иллюстрируют некоторые применения этих реакций:



Удобный синтез аминопиридинов можно осуществить реакцией *орто*-, *мета*- и *пара*-бромпиридинов с первичными и вторичными арил- и алкиламинами. Этот метод подходит для получения специальных пиридиновых лигандов.



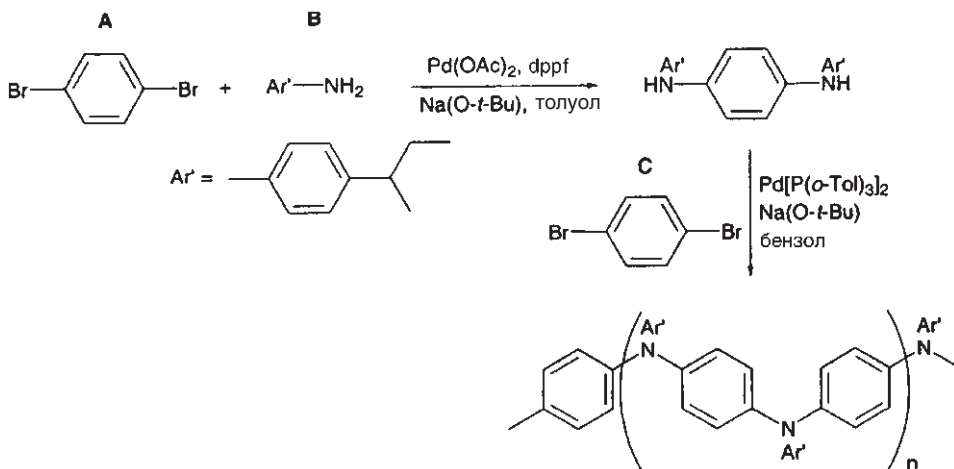
Важной реакцией является превращение фенолов в анилины: фенолы сначала переводят в трифлаты, которые затем вводят в реакцию аминирования. Бензофенонимин является подходящим эквивалентом NH_3 .



Было показано, что катализируемое Pd аминирование аренов является полезным для химии материалов, поскольку олигомерные и полимерные ариламины проявляют интересные электронные и магнитные свойства (MacDiarmid, 1985).

Полианилины, полученные обычными окислительными методами, не всегда имеют *пара*-расположение связей C–N, т. е. направление сочетания трудно контролируемо и часто образуются продукты с *мета*-расположением. Напро-

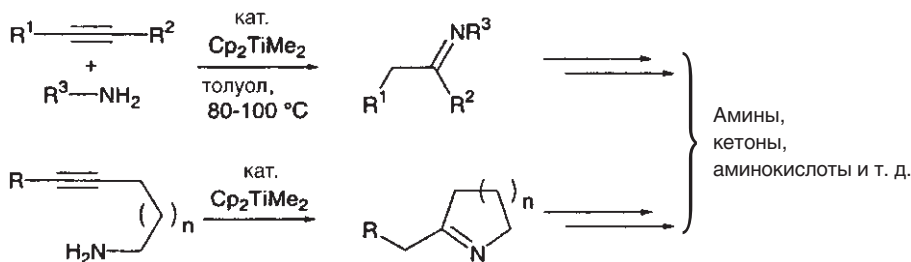
тив, катализируемое палладием аминирование позволяет получить полианилины со строго определенной стереохимией (Hartwig, 1998):



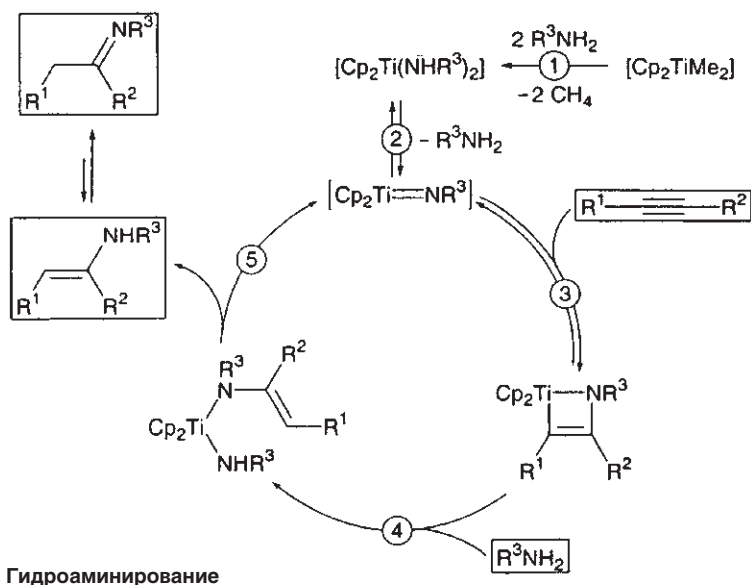
Степень полимеризации лежит в диапазоне $10 < n < 20$. Может быть получено большое разнообразие олигомеров при варьировании строительных блоков A, B и C. Особенно ценные донорно-акцепторные олигомеры получаются в случае, если в качестве C используют 4,4'-дибромбензофенон.

18.3.2. Гидроаминирование

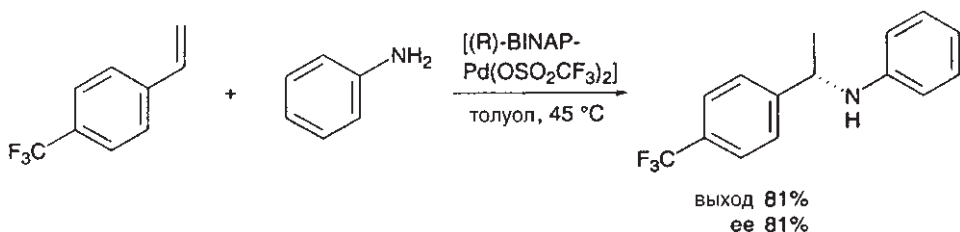
Получение аминов реакцией присоединения аммиака, первичных или вторичных аминов к алкенам или алкинам обычно требует жестких условий или катализаторов, что приводит к ограниченной применимости процесса, его высокой стоимости или использованию токсичных реагентов. Дойе (Doye, 1999) нашел удивительно простой катализатор Cp_2TiMe_2 для меж- и внутримолекулярного гидроаминирования алкинов:



Реакция предположительно протекает через образование титанамидакомплексов ① и ②, второй из которых вступает в [2+2]-циклоприсоединение к алкину ③. Аминолиз ④ азатитанациклобутена и элиминирование синамина ⑤ завершают каталитический цикл. Предложенный механизм был подтвержден кинетическими исследованиями (Doye, 2001):

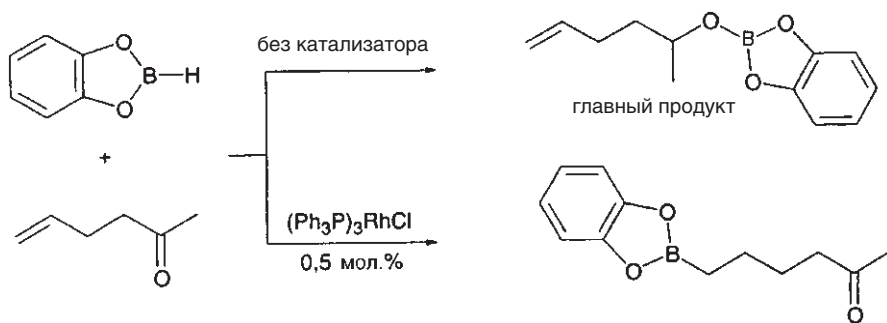


Уникальным достижением является развитие гомогенного каталитического *межмолекулярного гидроаминирования алкенов*. Некаталитическое присоединение аммиака к этилену происходит только при 190 °C / 900 атм. Однако Маркс (*Marks*, 1994, 1996) разработал более мягкий, катализируемый органическими соединениями лантаноидов вариант циклогидроаминирования, а Хартвиг (*Hartwig*, 2000) продвинулся далее, открыв энантиоселективное гидроаминирование при комнатной температуре в присутствии катализатора Нойори. Детальное исследование механизма этой реакции пока только начинается.



18.3.3. Гидроборирование

Как было показано Нётом (*Nöth*, 1985), с помощью катализатора Уилкинсона можно контролировать хемоселективность гидроборирования (с. 84) с использованием катехолборана:

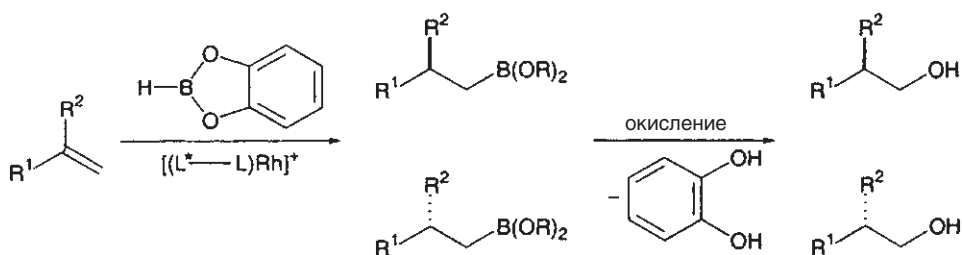


Вероятный каталитический цикл включает следующие стадии (Burgess, 1991):

- ① окислительное присоединение $(\text{RO})_2\text{B}-\text{H}$ к $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhCl}$,
- ② η^2 -координация алкена,
- ③ внедрение алкена в связь $\text{R}-\text{H}$ или $\text{Rh}-\text{B}$,
- ④ восстановительное элиминирование \rightarrow ①

Детали механизма были исследованы с использованием квантовохимических расчетов Грютцмахером (Grützmacher, 2000).

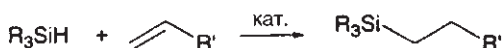
Традиционно считается, что асимметрическое гидроборирование прохиральных алкенов возможно при использовании хирального борана (с. 85). Однако энантиоселективный синтез гидроборирования в присутствии хирального катализатора более предпочтителен:



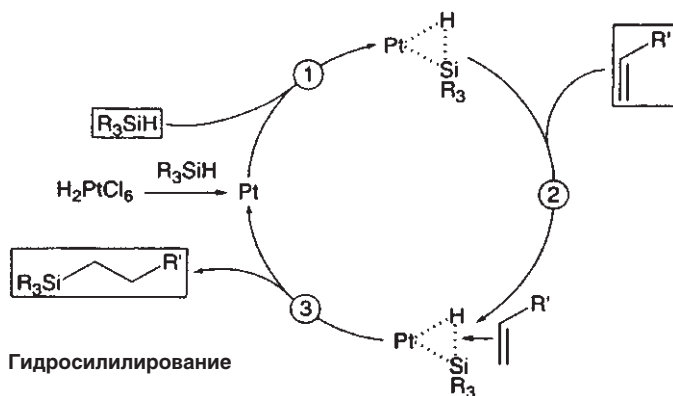
Энантиоселективность этих реакций пока невысока; наилучшие результаты были достигнуты при использовании хирального лиганда $\text{L}^*-\text{L} = \text{BINAP}$ (с. 626).

18.3.4. Гидросилилирование

Присоединение связей $\text{Si}-\text{H}$ к алкенам и алкинам является проверенным методом синтеза алкилсиланов (с. 132):



Кроме того, этот метод используется для сшивки силиконовых полимеров. Гидросилилирование протекает не только для связей $C=C$, но также и для кратных связей $C=O$, $N=O$, $N=N$, $C=N$ и $C\equiv N$ — в этом случае группа R_3Si связывается с более электроотрицательным атомом. Лучшим катализатором для внедрения связи $Si-H$ в неактивированную двойную связь $C=C$ является гексахлорплатиновая кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (катализатор Спайера). Терминальные алкены подвергаются гидросилилированию легче, чем внутренние алкены, причем иногда происходит изомеризация внутреннего алкена \rightarrow терминальный алкен. Хиральные силильные группы сохраняют свою конфигурацию. Индукционный период, встречающийся при гидросилилировании, возникает, вероятно, вследствие восстановления прекатализатора H_2PtCl_6 до каталитически активного соединения Pt^0 с помощью R_3SiH . Возможно, гидросилилирование осуществляется на поверхности коллоидных частиц Pt^0 , поэтому процесс может быть не строго гомогенным (Lewis, 1986). В этом случае «Pt» в каталитическом цикле следует рассматривать как поверхностно связанные атомы Pt (Lewis, 1990).

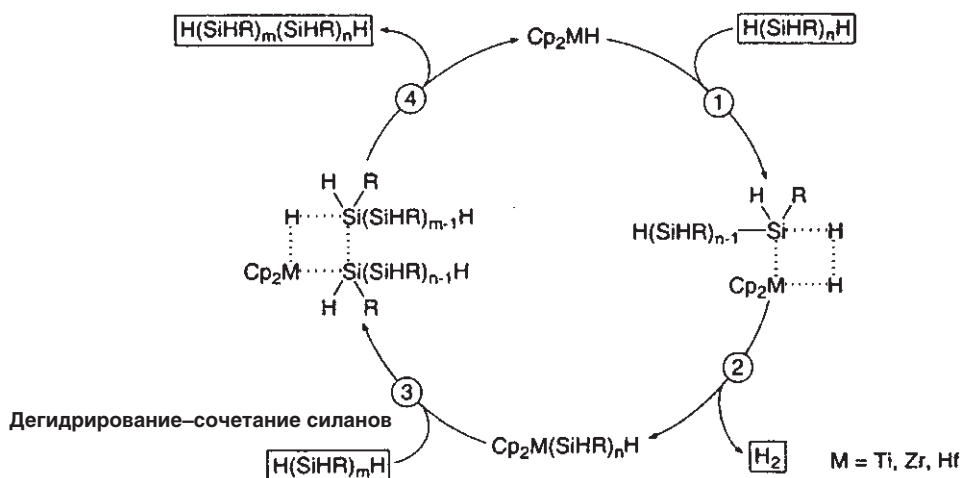


Важный аспект этого процесса — индуцированная платиной активация $Si-H$. Идентификация комплекса η^2-SiH_4 (Kubas, 1995) указывает на достоверность предложенного механизма (ср. с. 276). Ранее Чоком и Харродом (Chalk, Harrod, 1965) была выдвинута идея о том, что процесс протекает как чисто гомогенный и каталитический. До открытия катализатора Спайера гидросилилирование осуществлялось как радикальный процесс (Sommer, 1947).

Кроме наиболее широко используемого катализатора Спайера могут быть использованы $(Ph_3P)_3RhCl$, $(R_3P)_2Rh(CO)X$ и другие комплексы Rh^I и Rh^{III} .

Также помимо гидросилилирования заслуживает упоминания реакция **дегидрирования—сочетания** силанов. Этот процесс имеет большое значение в связи с интересными технологическими свойствами получающихся органических полисиланов (с. 144 и далее). Активность в реакции дегидрирования—сочетания уменьшается в ряду $RSiH_3 > R_2SiH_2 \gg R_3SiH$.

Соединения $[CpCp^*ZrH_2]$ и $CpCp^*Zr[Si(SiMe_3)_3]Me$ превосходят все остальные катализаторы в реакциях образования таких органических полисиланов; вероятно, они инициируют конденсационный механизм, основанный на метатезисе σ -связи (Tilley, 1993):



Недостаток этой реакции связан с недостаточной длиной цепи получающихся органических полисиланов, особенно вследствие конкурентной циклизации.

18.4. Окисление олефинов

Кроме образования связей C—C и C—гетероатом соединения палладия также катализируют окислительно-восстановительные процессы. Наиболее важным приложением является окисление этилена в ацетальдегид. Это позволило перейти в промышленности от ацетилену к этилену в качестве исходного сырья, после того как этилен стал доступен через крекинг легких фракций, полученных при перегонке сырой нефти. В дополнение к гидроформилированию (с. 627) именно окисление олефинов привело к широкому использованию металлоорганических гомогенных катализаторов в промышленности.

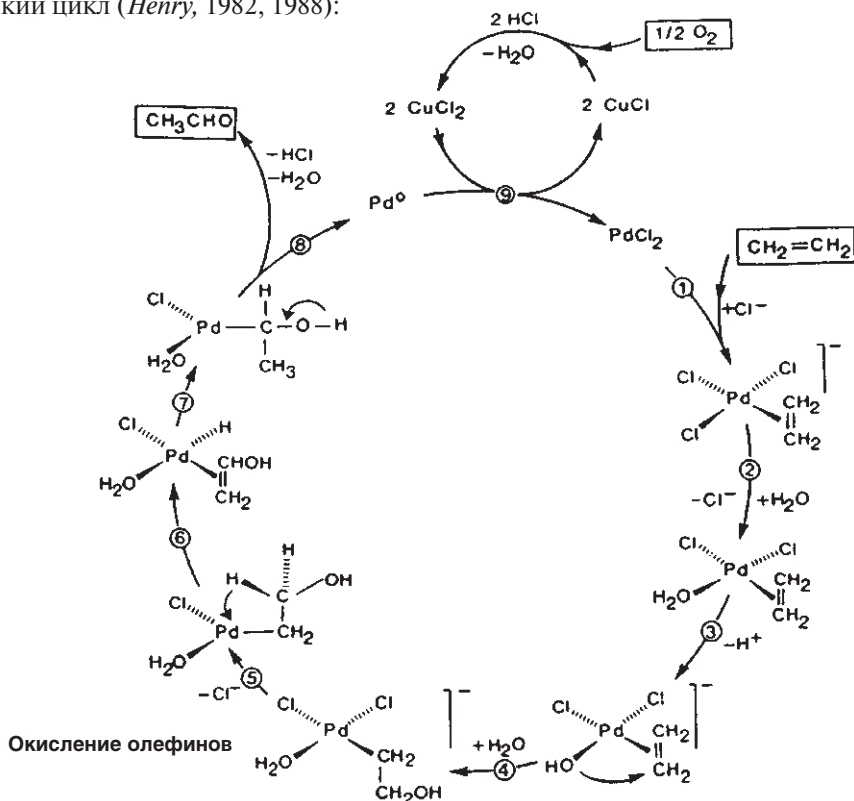
Уже более 100 лет назад было известно, что хлорсодержащие соединения палладия с этиленом с высокой скоростью разлагаются водой с образованием ацетальдегида и металлического палладия. Повторное окисление Pd^0 в Pd^{II} с помощью O_2 , промотируемое парой $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, позволяет организовать каталитическую систему (**вакер-процесс**, *Smidt, 1959; Hafner, 1962*):



Исследование кинетических закономерностей вачер-процесса привело к следующей кинетической формуле (*Bäckvall, 1979*):

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

Различные эксперименты с метками и детальные кинетические исследования позволили предложить следующий согласующийся с уравнением каталитический цикл (Henry, 1982, 1988):

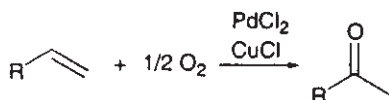


Таким образом, вакер-процесс протекает через промежуточное **оксипалладирование** ④. Координированный этилен подвергается нуклеофильной атаке ④ со стороны группы OH, приходящей из координационной сферы, а не из внешней H_2O . Одновременное присоединение Pd^{2+} и OH^- к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ происходит в *цис*-конфигурации. Однако *транс*-влияние этиленового лиганда в ионе $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PdCl}_3]^-$ должно приводить к преимущественной замене *транс*-расположенного заместителя Cl на H_2O . Следовательно, изомеризация *транс* → *цис* должна осуществляться до стадии ④, которая, как предполагают, определяет скорость.

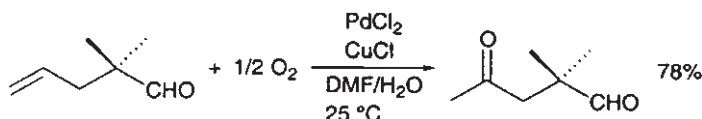
Если каталитический процесс проводится в D_2O , то дейтерий не обнаруживается в получившемся ацетальдегиде. Этот результат может быть объяснен в рамках механизма, предусматривающего последовательность стадий β-гидридного элиминирования ⑥, внедрения ⑦ и восстановительного элиминирования. Ацетальдегид образуется только на стадии ⑧ из α-гидроксиэтильного σ-комплекса, а не из π-комплекса с винильным спиртом.

В настоящее время коммерческое значение вакер-процесса постоянно снижается. Это происходит потому, что наиболее важные производные ацетальдегида (а именно уксусная кислота и бутиральдегид) преимущественно синтезируют с помощью процессов, основанных на превращении CO (с. 621, 627). Таким способом удастся избежать образования содержащих хлор побочных продуктов.

Алкены с тремя и более атомами углерода в ходе вакер-процесса окисляются в кетоны региоспецифично: карбонильная группа образуется при атоме углерода, который должен принять нуклеофил при присоединении по правилу Марковникова. Таким образом, терминальные алкены образуют метилкетоны:

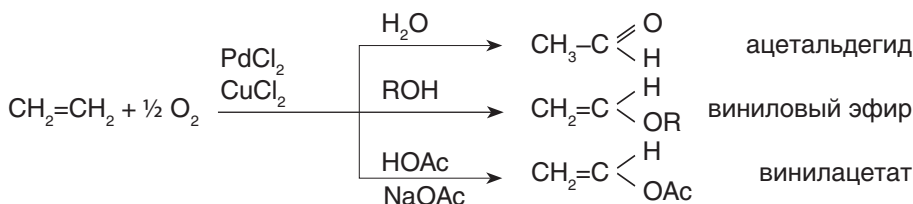


Один из промышленных процессов получения ацетона основывается на катализируемом Cu/Pd окислении пропена. Высшие кетоны можно получить сходным образом (например, циклогексан → циклогексанон). Вакер-окисление используют и для осуществления лабораторных реакций:

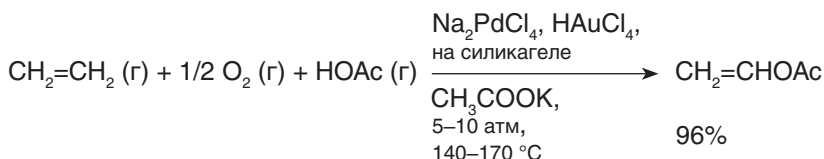


Примечательно, что удастся селективно окислить олефин в присутствии незащищенной альдегидной группы.

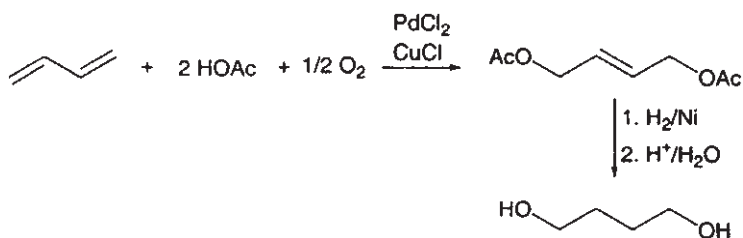
Переход к **неводным растворителям** расширил применение процесса вакер-окисления:



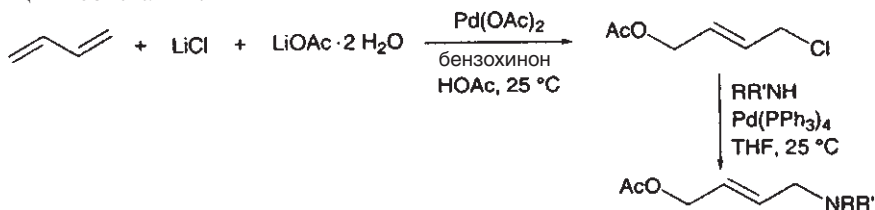
Последняя реакция, являющаяся **ацетоксилированием олефинов**, привлекла интерес в промышленности сразу же после ее открытия Моисеевым (*Moiseev*, 1960), поскольку винилацетат является важным коммерческим материалом — «строительным блоком» при получении полимеров. На практике винилацетат получают с использованием гетерогенного каталитического процесса



Процесс был расширен на другие летучие карбоновые кислоты и диолефины. Так, важный интермедиат 1,4-бутандиол можно получить из бутадиена:



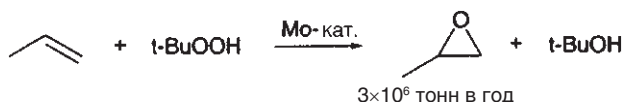
Эта последовательность является интересной альтернативой обычным методам, основанным на ацетилене. Она является комбинацией ацетоксилирования и окислительного 1,4-присоединения HOAc. Если вместо HOAc добавить HCl (хлорацетоксилирование) можно получить полезные прекурсоры для органического синтеза (*Bäckvall*, 1985), которые затем используются в Pd-катализируемых реакциях сочетания.



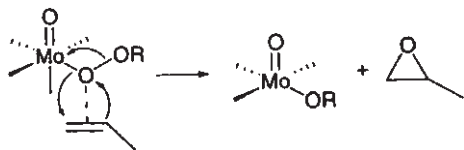
Хлорацетоксилирование 1,3-диенов протекает с высокой регио- и стереоспецифичностью — каталитический потенциал комплексов палладия, похоже, не знает пределов.

При обсуждении окисления олефинов в условиях гомогенного катализа необходимо упомянуть еще два процесса, несмотря на то что образование связей переходный металл—углерод в этих реакциях не доказано.

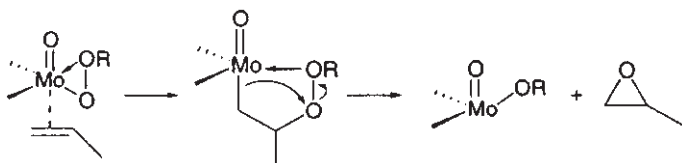
Оксирановый процесс, разработанный фирмами Halcon и ARCO, используется для эпоксилирования пропена алкилгидропероксидом. Получаемый пропен-оксид используется в производстве гликолей, эфиров гликолей, аминокспиртов, полиэфиров и полиуретанов:



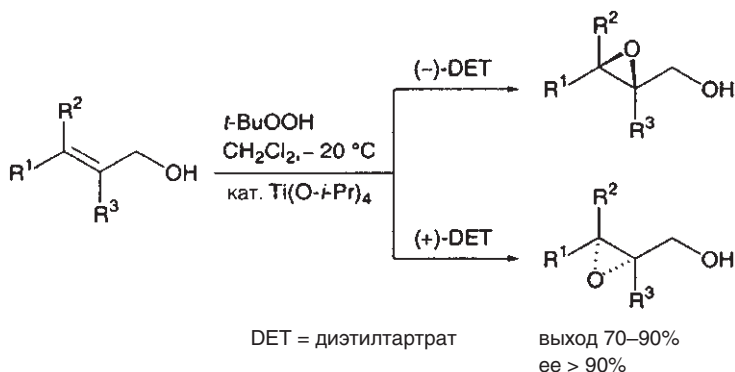
Активный катализатор содержит молибден в форме Mo^{IV}, который получают *in situ* из прекатализатора Mo(CO)₆. До сих пор обсуждается вопрос о том, происходит прямая атака электрофильного атома кислорода пероксо-комплекса на молекулу олефина (*Sharpless*, 1977):



или реакция проходит через предварительную η²-координацию пропена и последующее внедрение с образованием металлациклического интермедиата (*Mimoun*, 1982):

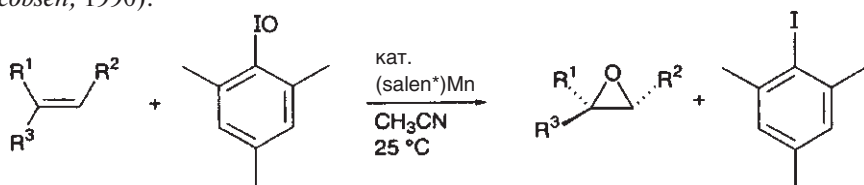


Каталитическое эпоксидирование с помощью *t*-BuOOH также широко используется в органическом синтезе. Известным примером является катализируемое титаном **эпоксидирование по Шарплессу** алильных спиртов; при этом особая ценность метода заключается в высокой энантиоселективности в присутствии вспомогательных хиральных лигандов (*Sharpless*, 1987):

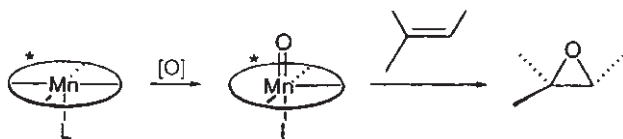


Хотя для объяснения механизма этих превращений напрашивается идея о стереоселективной фиксации прохиральных алильных спиртов, алкилгидропероксидов и хиральных тартратов в координационной сфере титана, детали процесса пока неизвестны. Тем не менее, эпоксидирование по Шарплессу нашло многочисленные применения при синтезе хиральных соединений. Следует отметить, что эти реакции ограничены лишь алкенами с координирующими заместителями.

Алкил- и арилзамещенные алкены подвергаются энантиоселективному эпоксидированию в условиях гомогенного катализа комплексами марганца (*Jacobsen*, 1990).



Хиральный комплекс $(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}$ в этом случае служит катализатором и сначала превращается в $(\text{salen})\text{Mn}^{\text{V}}\text{O}$:



Перенос атома О к алкену в этом случае также происходит без участия интермедиата со связью переходный металл—углерод.

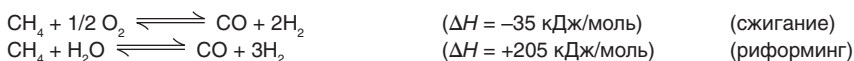
18.5. Конверсия синтез-газа и реакция Фишера—Тропша

Общим аспектом этих двух реакций является окислительно-восстановительное превращение оксида углерода — конверсия синтез-газа приводит к окислению, а реакция Фишера—Тропша — к восстановлению СО.

Вакер-процесс (с. 612) обеспечил для металлоорганического гомогенного катализа «входной билет» в химическую промышленность, но рано или поздно он будет заменен процессами, основанными на оксиде углерода. Это побуждает сделать ряд замечаний по поводу так называемой **С₁-химии**.

Многочисленные процессы в промышленном производстве органических интермедиатов используют в качестве стартовых материалов метан, этилен и пропилен, которые получают из природного газа или при крекинге низкокипящих фракций сырой нефти. По мере истощения этих источников становятся все более важными процессы, основанные на строительных блоках С₁, а именно на СО. Моноксид углерода СО является компонентом **синтез-газа** (смесь монооксида углерода и водорода), который может быть получен несколькими способами:

- Контролируемое сгорание (сжигание) сырой нефти
- Риформинг природного газа (который в основном состоит из СН₄)

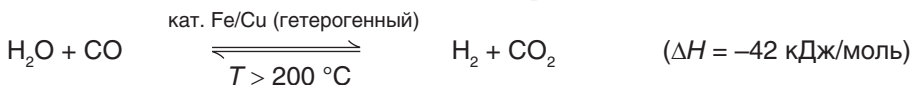


Эти процессы в настоящий момент все еще остаются основными источниками получения синтез-газа.

- «Газификация угля»



Производство синтез-газа из угля в долговременной перспективе должно уступить место процессам, основанным на природном газе. Эти изменения тесно связаны с контролированием реакции **конверсии водяного газа**:

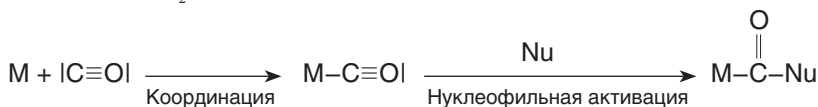


Положение равновесия (этой конверсии) определяется в соответствии с направлением ее дальнейшего использования:

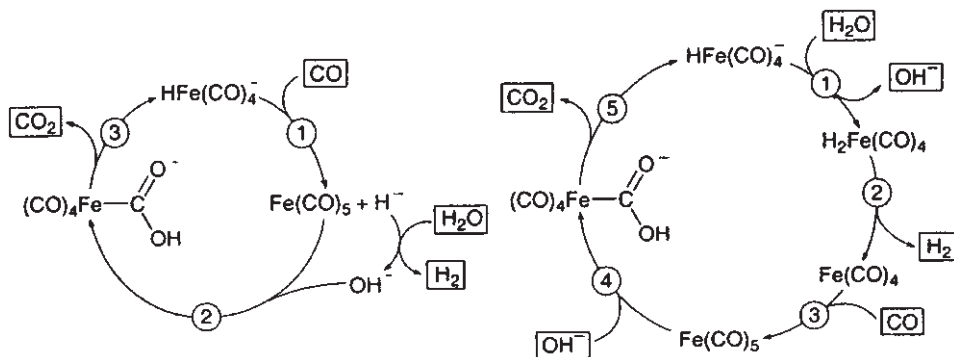
- использованием восстановительной силы СО при образовании Н₂ из Н₂О в мягких условиях;
- удалением СО из газовой смеси для использования водорода в процессе Габера—Боша (синтез аммиака);
- обогащением водородом Н₂ синтез-газа для реакций Фишера—Тропша.

Имеющиеся в настоящее время гетерогенные катализаторы не оптимальны, так как они работают при относительно высоких температурах, которые неудобны с точки зрения положения равновесия. Развитие гомогенного катализа для реакции конверсии синтез-газа направлено на нуклеофильную акти-

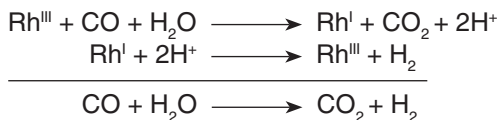
вацию монооксида углерода. Это возможно путем координации CO с переходным металлом и последующего присоединения нуклеофила к атому углерода, приводящего к уменьшению порядка связи C—O. В идеальном случае даже слабый нуклеофил H_2O должен участвовать в реакции.



Потенциальные каталитические циклы, основанные на реакции Хибера с участием основания, представлены на следующих схемах:

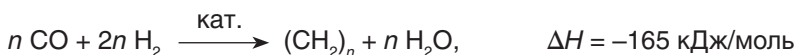


Способность катализировать реакцию конверсии синтез-газа, вероятно, является общим свойством карбониллов металлов в основной среде. Также подходят соединения $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{I}_2(\text{CO})_2]^-$ $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{I}_5(\text{CO})]^{2-}$, которые присутствуют в системе $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2/\text{HOAc}/\text{HCl}/\text{KI}$ (Eisenberg, 1980). Основной каталитической стадией может быть следующая суммарная реакция:



На практике конверсия синтез-газа до настоящего времени проводится в условиях гетерогенного катализа. Возможными преимуществами гомогенного катализа могли бы быть низкие энергетические требования, благоприятное положение равновесия при низких температурах и более высокая устойчивость к каталитическим ядам. Интересно, что в природе гомогенный катализ используется бактериями *Carboxydotherrnus hydrogenoformans*, чтобы объединить окисление CO в CO_2 и восстановление 2H^+ в H_2 (с. 295).

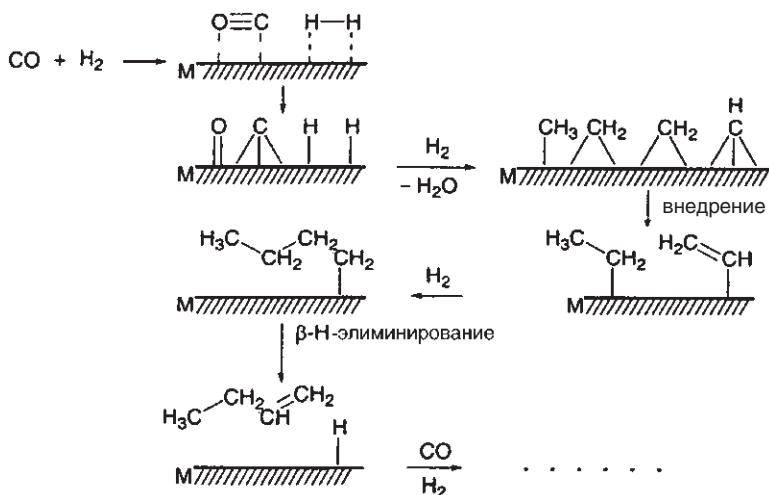
Процесс Фишера—Тропша в самом узком смысле направлен на восстановление CO до углеводородов по уравнению



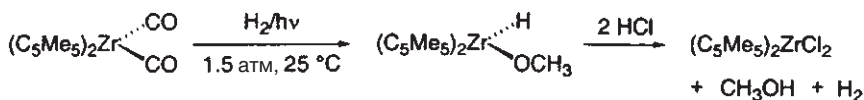
В общем случае эта реакция приводит к образованию широкого набора продуктов — не только алканов, олефинов и ароматических соединений, но также и метанола, гликолей, альдегидов и винилацетата.

кооперативные эффекты в каталитической смеси на практике трудно моделировать. Кроме того, имеются сомнения относительно термодинамической осуществимости индивидуальных стадий предложенной выше схемы. Поэтому были развиты альтернативные гипотезы для описания течения реакции Фишера–Тропша на молекулярном уровне. По иронии судьбы изначальные предложения Фишера и Тропша вновь начинают играть важную роль (*Fischer, 1926*).

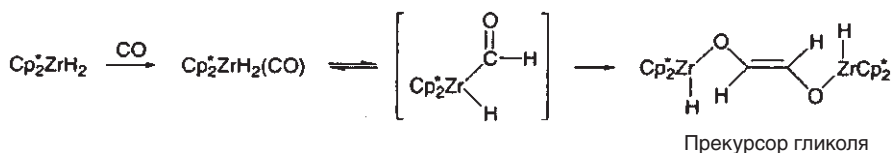
Реакция, по сути, представляет собой «полимеризацию метиленовых групп» на поверхности катализатора. Развитие химии комплексов карбенов с переходными металлами придает этой идее значительную перспективу. В упрощенной форме карбидо/метиленовую модель вновь рассматривают как весьма правдоподобную (*Pettit, 1981*):



Считается, что механизм образования кислородсодержащих продуктов реакции Фишера–Тропша включает в себя координацию на металле гидроксиметиленовых фрагментов или внедрение CO в существующие σ-связи М–С. Металлоорганические аспекты реакции Фишера–Тропша обсуждены в работе Херрманна (*Herrmann, 1996*). Как это обычно бывает при исследовании реакционного механизма, была сделана попытка осуществить направленный синтез металлоорганических интермедиатов, чтобы установить их возможную роль в протекании реакции Фишера–Тропша. Первое экспериментальное доказательство восстановления координированного CO с помощью H₂ было найдено Беркоу (*Bercaw, 1974*):



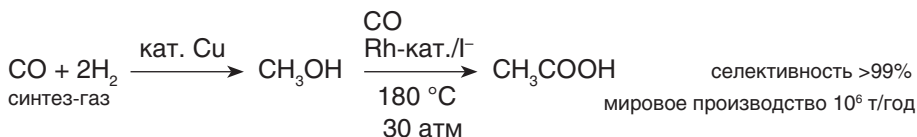
Следующая стехиометрическая последовательность служит модельной реакцией для образования этиленгликоля (*Bercaw, 1978*):



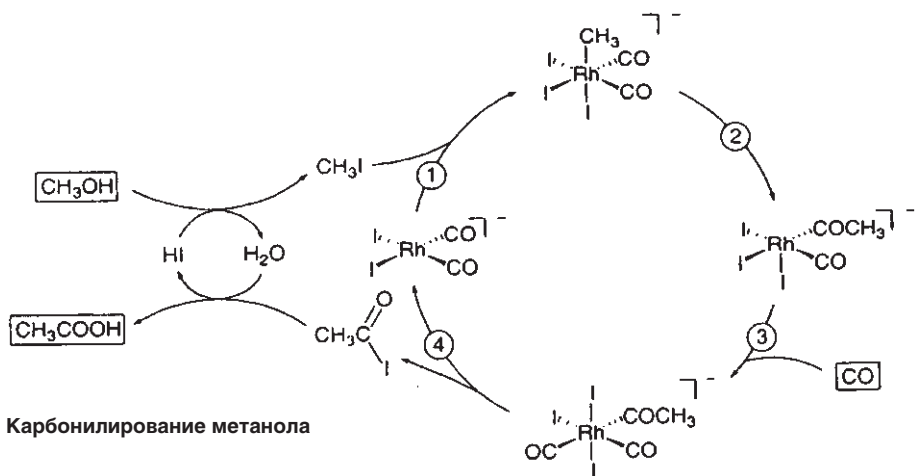
Несмотря на то, что эти исследования очень важны, направленный синтез органических соединений с помощью гомогенных каталитических реакций Фишера–Тропша все еще не имеет практической ценности. Производство метанола из синтез-газа по-прежнему осуществляют в гетерогенных каталитических условиях (контакт с Cu , 50–100 атм, 200–300 °C).

18.6. Карбонилирование спиртов

Одним из достижений технического органического синтеза на основе C_1 -блоков является **процесс фирмы Monsanto для синтеза уксусной кислоты**. Эта реакция основана на гомогенном **карбонилировании метанола**.

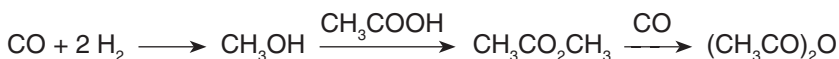


Каталитический процесс, вероятно, протекает по механизму, приведенному ниже (Forster, 1979); роль иодид-ионов состоит в том, чтобы превратить метанол в более сильный электрофил — метилиодид:



Процесс можно использовать и для высших спиртов с образованием следующей в гомологическом ряду высшей карбоновой кислоты. (В частности, этот метод позволил более чем вдвое увеличить эффективность синтеза важнейшего анестетика «Нурофен». — Прим. перев.).

Поскольку большая часть промышленно произведенной уксусной кислоты используется для получения уксусного ангидрида, крайне желательно прямое получение последнего в условиях гомогенного катализа. Это привело к внедрению в практику процесса **Tennessee Eastman/Halcon SD**, который используется с 1983 г. при **карбонилировании метилацетата**:



Уксусную кислоту также получают при ацетилировании целлюлозы. Как и в случае процесса Монсанто, *cis*- $[(\text{CO})_2\text{RhI}_2]^-$ действует как катализатор, при этом каталитический цикл, вероятно, сходен с процессом синтеза уксусной кислоты (*Polichnowski*, 1986).

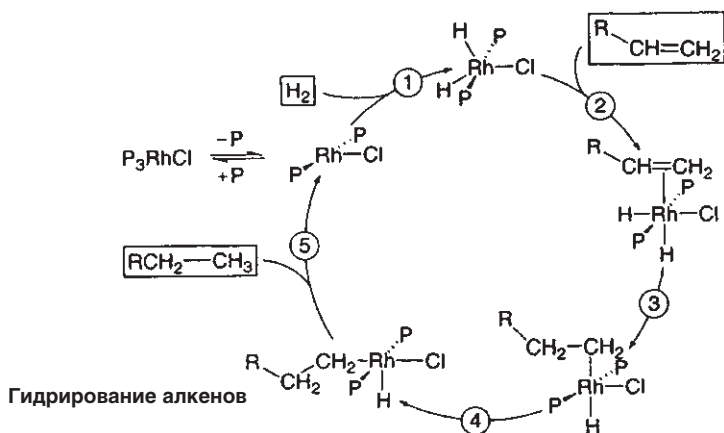
18.7. Гидрирование олефинов

Дополняющей реакцией к окислению олефинов является реакция их гидрирования. Многостадийный, катализируемый переходным металлом процесс позволяет провести запрещенное по симметрии прямое присоединение H_2 к алкенам. Активация молекулярного водорода с использованием комплексов переходных металлов была известна давно, однако промежуточный гидридный комплекс удавалось выделить в крайне редких случаях. Активация молекулярного водорода в гомогенном растворе может быть достигнута в ходе одной из трех реакций:

- гомолитическое расщепление: $2 [\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-} + \text{H}_2 \rightarrow 2 [\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$
- гетеролитическое расщепление: $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3]^{3-} + \text{H}_2 \rightarrow [\text{HPt}(\text{SnCl}_3)_4]^{3-} + \text{H}^+ + \text{SnCl}_3^-$
- окислительное присоединение: $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl} + \text{H}_2 \rightarrow (\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{H})_2\text{Cl}$

Первым пригодным для практики катализатором гидрирования в гомогенном растворе был $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (*Wilkinson*, 1965). Он действует по реакции последнего типа и позволяет осуществлять гидрирование алкенов и алкинов при 25°C и при атмосферном давлении. Гидрирование терминальной двойной связи происходит быстрее, чем гидрирование внутренней, а функциональные группы, такие как NO_2 и CHO , не затрагиваются. Присоединение молекулы водорода происходит строго в *cis*-ориентации.

Тщательное исследование механизма действия каталитической системы Уилкинсона было предпринято Халперном (*Halpern*, 1976). Реакция протекает по следующему (упрощенному) циклу:

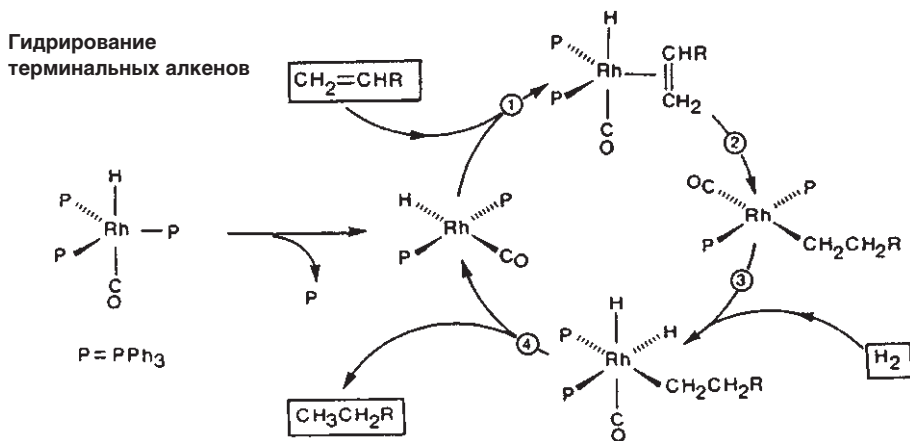


За окислительным присоединением H_2 ① и координацией алкена ② следуют определяющее скорость всего процесса внедрение ③ и перегруппировка *транс* → *цис* ④, при этом ③ и ④ часто рассматриваются как согласованные элемен-

тарные стадии. Восстановительное элиминирование ⑤ дает продукт гидрирования и регенерирует каталитически активное соединение. Морокума (*Morokuma*, 1988) провел превосходное квантовохимическое исследование общего цикла (методами RHF и MP2; алкен = C_2H_4 , $P = PH_3$), которое подтверждает механизм, предложенный на основании экспериментальных данных. Соответственно стадии ① и ② являются экзотермическими и практически не имеют активационного барьера. Стадии ③ и ④ суммарно являются экзотермическими реакциями и имеют активационный барьер 80 кДж/моль, при этом *транс*-интермедиат, очевидно, менее стабилен. Стадия ④ термодинамически нейтральна и имеет очень низкий барьер. Весьма вероятно, что стадия ③ пределяет скорость процесса, поскольку внедрение требует расщепления связи $Rh-H$, прочность которой определяется слабым *транс*-эффектом хлоридного лиганда.

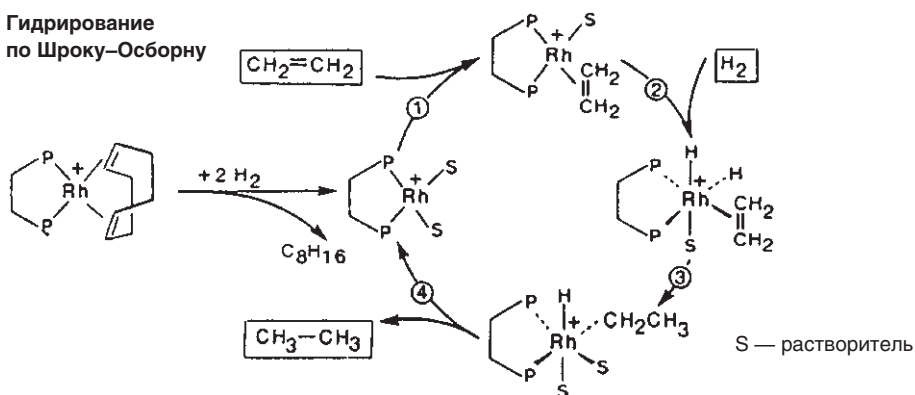
В работающем каталитическом цикле Уилкинсона непосредственно наблюдались и были охарактеризованы только соединения $(Ph_3P)_3RhH_2Cl$, $(Ph_3P)_3RhCl$, $(Ph_3P)_2(алкен)RhCl$, $[(Ph_3P)_2RhCl]_2$ и $[(Ph_3P)_2Rh(H)Cl]_2$. Интересно, что в каталитическом цикле Халперна эти соединения в явном виде не фигурируют — они участвуют в качестве абстрактных каталитически активных соединений. Важность реакции Уилкинсона подтверждается интенсивным исследованием ее механизма, вследствие чего были предложены различающиеся в деталях циклы (см., например, *Brown*, 1987).

В то время как $(Ph_3P)_3RhCl$ работает для гидрирования и терминальных, и внутренних олефинов (для последних реакция протекает с меньшей скоростью), $(Ph_3P)_2Rh(CO)H$ катализирует **высокоселективное** гидрирование только **терминальных** олефинов (*Wilkinson*, 1968). Часто такое гидрирование сопровождается изомеризацией во внутренние олефины (с. 587), которые затем гидрируются крайне медленно (*Strohmeier*, 1973).



Другой катализатор катионного типа имеет общий состав $[L_2RhSol]^+$ (*Schrock*, *Osborn*, 1976), где *Sol* — молекула полярного растворителя, такого как THF или CH_3CN . Эти катализаторы генерируются *in situ* из легкодоступных диолефиновых комплексов $[(COD)RhL_2]^+$ и H_2 . За координацией олефина ① следует определяющая скорость стадия окислительного присоединения H_2 ②. Внедрение ③ и элиминирование ④ завершают цикл (*Halpern*, 1977):

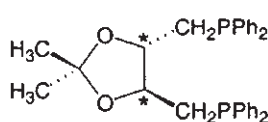
Гидрирование
по Шроку–Осборну



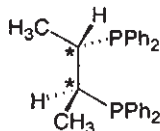
Асимметрическое гидрирование

Если катализатор $[L_2RhSol_2]^+$ несет хиральные дифосфиновые лиганды, то про-хиральные ненасыщенные молекулы можно гидрировать с образованием хиральных продуктов (асимметрическая индукция). Часто при этом достигается высокая энантиоселективность.

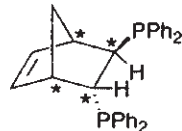
Примеры хиральных дифосфиновых лигандов:



DIOP
(Kagan, 1972)

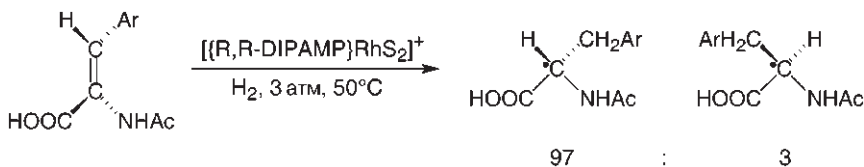


CHIRAPHOS
(Bosnich, 1977)



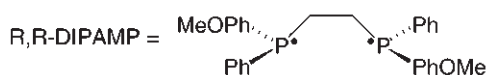
NORPHOS
(Brunner, 1979)

Стереогенные центры могут находиться в углеродной цепи лиганда или на атоме фосфора. Классическим примером промышленного применения является производство производного хиральной аминокислоты L-DOPA (дигидроксифенилаланин) (компания Monsanto, 1974 г.), которое эффективно используется в лечении болезни Паркинсона:



Ar = 3,4-C₆H₃(OH)₂

выход 90%

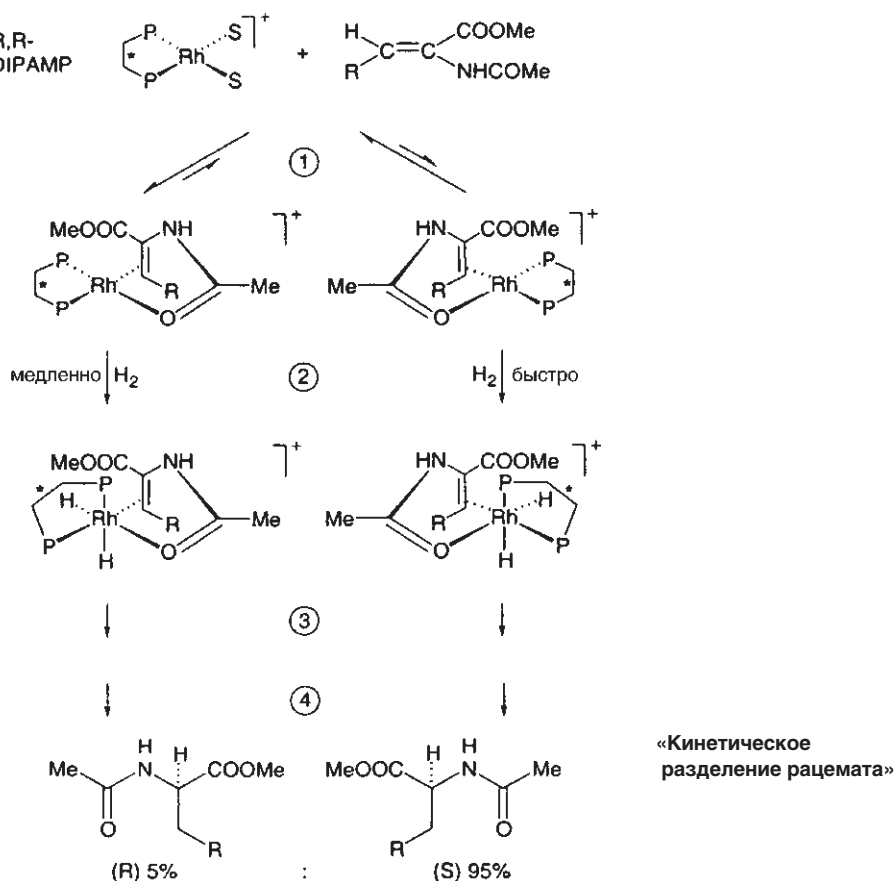


S — молекула растворителя

(Knowles, 1983)

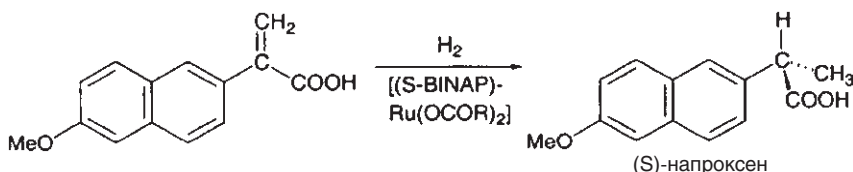
Считается, что **энантиоселективной стадией** этого асимметрического гидрирования является окислительное присоединение ② H₂ к диастереомерному

η^2 -олефиновому комплексу (Halpern, 1987). Один из диастереомеров, присутствующих в небольшой концентрации при равновесии, реагирует с H_2 быстрее, что приводит к энантиомерному избытку соответствующего продукта. Так же как и в случае цикла Шрока—Осборна, затем следует внедрение ③ и восстановительное элиминирование ④; последняя стадия регенерирует катализатор:

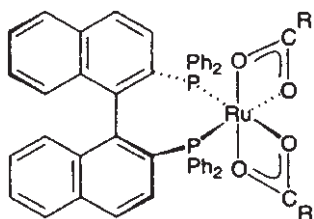


Асимметрическое гидрирование предпочтительно для субстратов, которые несут функциональные группы, способствующие стереоселективному связыванию субстрата в хиральном кармане катализатора (например, карбонильная группа ацетильного остатка, как выше). Для простых алкенов, не имеющих полярных заместителей, наблюдаются менее значительные энантиомерные избытки.

Другим применением асимметрического гидрирования является производство противовоспалительного препарата напроксена:



Этот пример имеет отношение к другому классу катализаторов для асимметрического гидрирования, а именно к комплексам типа $[(\text{BINAP})\text{RuX}_2]$, которые были предложены Нойори (Noyori, 1990) и которые превосходят по эффективности и по универсальности упоминавшиеся ранее комплексы родия.



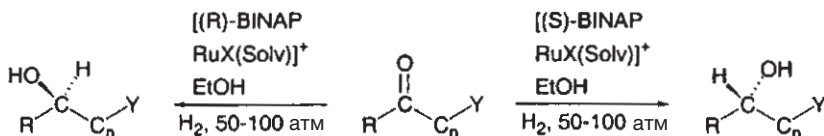
(S)-BINAP-Ru(OAc)₂

Δ (Naph, Naph) = 66°

(Noyori, 1988)

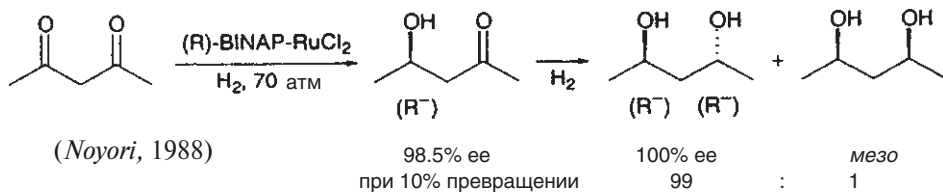
Хиральность лиганда (S)-BINAP обеспечивается ван-дер-Ваальсовым отталкиванием групп Ph_2P , которые в свою очередь определяют хиральность координационной сферы Ru. При замене карбоксильных групп прохиральным субстратом происходит стереодифференциация алкена. Последующие реакции для комплекса субстрат-катализатор протекают диастереоселективно, и после отделения катализатора продукт имеет высокую оптическую чистоту (пример: в синтезе напроксена, 97% ee).

В отличие от катализатора Уилкинсона катализатор Нойори подходит также для асимметрического гидрирования функционализированных кетонов:



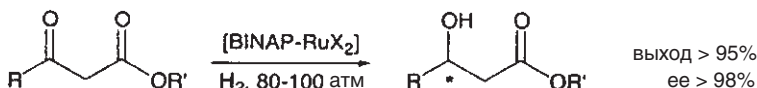
X = галоген, Y = гетероатом, C_n, n = 1–3

Стереодифференциацию можно объяснить промежуточным образованием хелатного комплекса, в котором субстрат координируется с фрагментом $[\text{BINAP-Ru}]^{2+}$ через атом O карбонильной группы и гетероатом Y. В результате образуются пяти- ($n = 1$), шести- ($n = 2$) или семичленные ($n = 3$) хелатные кольца. Таким образом, гетероатом Y необходим в качестве второй точки связывания. Подходящие ахиральные субстраты были найдены среди 1,3-дикетонов, β -кетозэфиров и аминокетонов. *Примеры:*

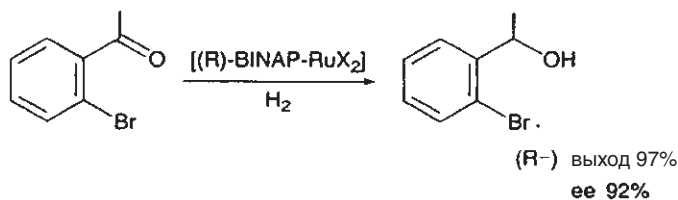


(Noyori, 1988)

Доступность энантиомерно чистых β -гидроксикарбоксильных эфиров является особенно важной для синтеза природных соединений:

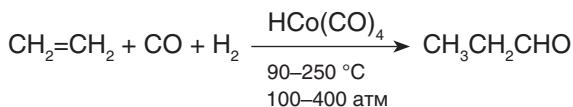


Даже подходящим образом расположенные на субстрате атомы галогенов могут осуществлять необходимое координирование (так, *мета*- и *пара*-изомеры не подвергаются гидрированию!):

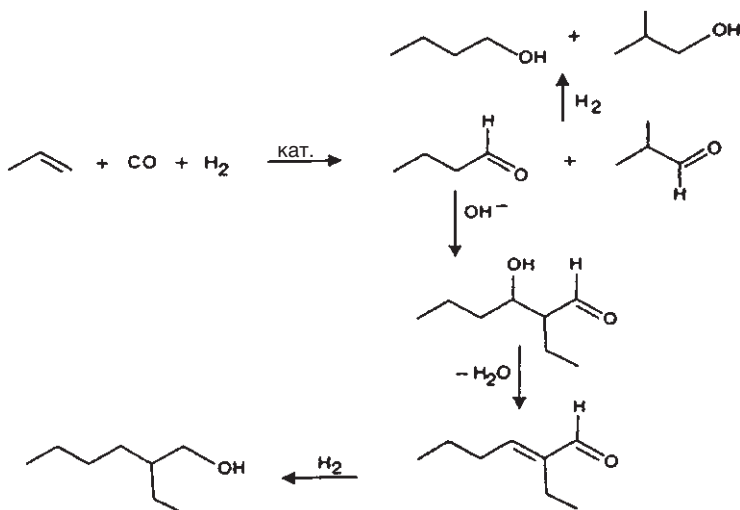


18.8. Гидроформилирование

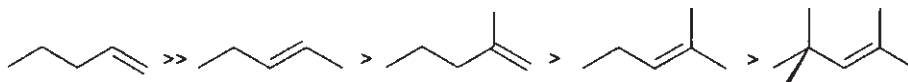
Гидроформилирование олефинов (**оксосинтез**) — это наиболее крупнотоннажный промышленный процесс, протекающий в условиях гомогенного катализа, с объемом производства около $7 \cdot 10^6$ т в год оксосоединений и продуктов, получаемых из них. Реакция была запатентована в 1938 г. Рёленом (*Roelen*, Ruhrchemie), которому по счастливой случайности удалось получить пропиональдегид из этилена и синтез-газа в присутствии гетерогенного кобальтового катализатора. Позже стало понятно, что фактическим катализатором был гидрид карбонила кобальта, который получается в результате восстановительного карбонилирования оксида кобальта при реакции с H_2 и CO.



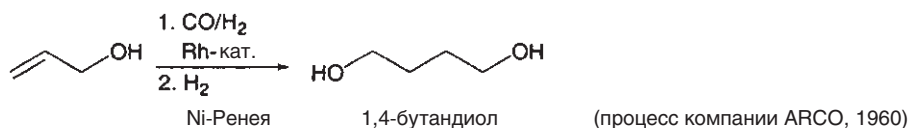
Альдегиды, имеющие длину цепи $\text{C}_3\text{—C}_{15}$, в настоящее время производятся из соответствующих олефинов с использованием оксипроцесса и затем переводятся в амины, карбоновые кислоты, но прежде всего в первичные спирты. Наиболее важные продукты оксосинтеза (около 75%) — бутанол и 2-этилгексанол:



Формально реакция оксосинтеза приводит к **присоединению Н и НСО** по двойной связи и поэтому называется **гидроформилированием**. Относительная реакционная способность зависит от стерических факторов и убывает в ряду

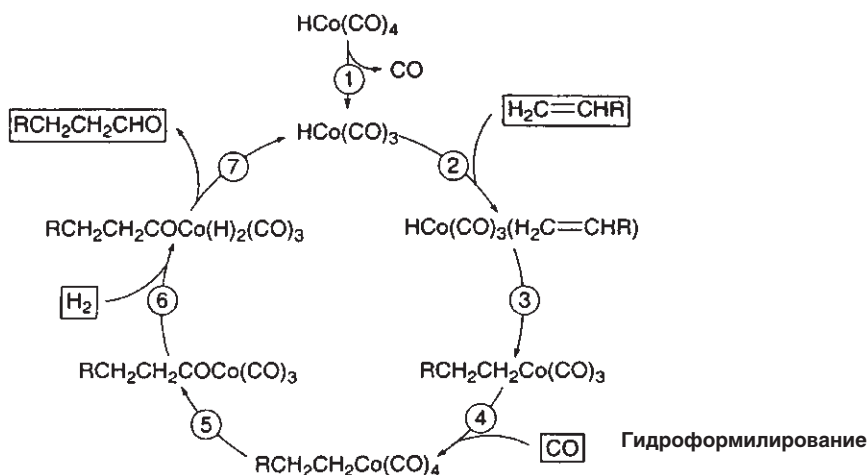


Гидроформилирование терминальных алкенов имеет промышленное значение. Гидроформилирование сопряженных диенов затрудняется параллельно происходящими реакциями изомеризации и гидрирования (*Fell, 1977*). Однако некоторые функционально замещенные алкены могут быть использованы в этой реакции:



1,4-Бутандиол является важным интермедиатом при синтезе тетрагидрофурана. 2-Этилгексанол и высшие терминальные спирты используются в качестве исходных соединений в производстве пластификаторов и моющих веществ.

Каталитический цикл процесса был предложен Хекком и Бреслоу (*Heck, Breslow, 1961*) и в целом принят как механизм гидроформилирования, хотя детали процесса продолжают оставаться объектом исследований (см. *Markó, 1984*). Альтернативный механизм был предложен Олтаем (*Oltay, 1976*). Исследование проводилось в условиях реального процесса, а не отдельных стадий, при этом было сделано предположение о существовании интермедиата с 20 ВЭ. Браун (*Brown, 1980*) предложил радикальный механизм.

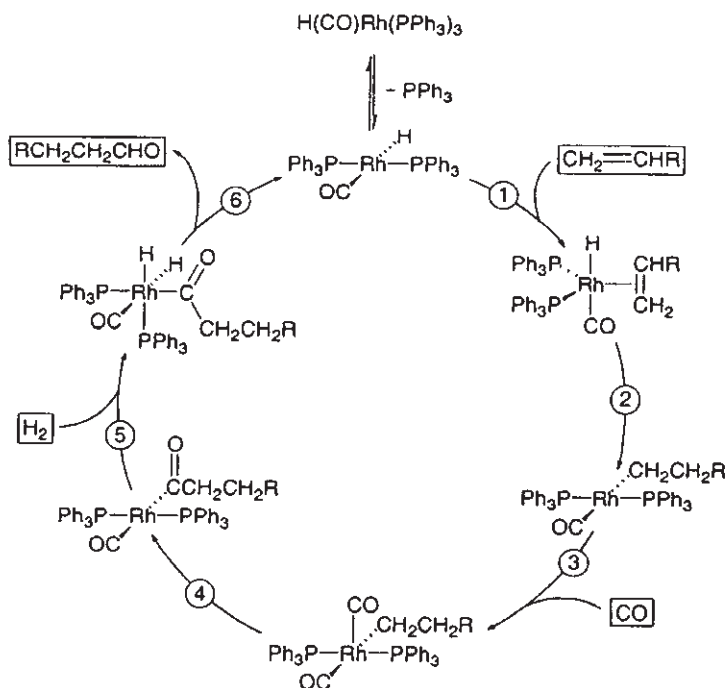
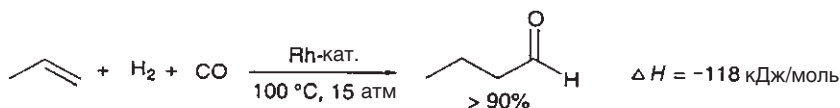


Экспериментальное подтверждение механизма на базе кинетических измерений является чрезвычайно трудной задачей вследствие очень большого числа

переменных. Скоростьюопределяющей стадией, возможно, является процесс ⑥, т. е. окислительное присоединение H_2 .

Как показано на схеме на с. 627, гидроформилирование приводит к смеси линейных (преимущественно) и разветвленных альдегидов. «Ветвление» продукта — это следствие стадии внедрения ③, подавление которой является целью при подборе новых катализаторов. Так, введение фосфина в кобальтовый катализатор или, что еще эффективнее, использование родиевого катализатора приводит к более высокому выходу линейных продуктов. Родиевые катализаторы имеют и другое преимущество, заключающееся в мягких условиях реакции ($100^\circ C$, 10–20 атм). И наконец, при использовании родиевых катализаторов уменьшается потеря доли алкенов в результате гидрирования.

Катализируемое родием гидроформилирование было развито Уилкинсоном (*Wilkinson*, 1968, 1970) и поставлено на промышленную основу компанией Union Carbide (1976). Этот процесс, который в настоящее время является основным методом конверсии пропена, не имеет некоторых недостатков, связанных с использованием кобальтовых катализаторов и, в принципе, может быть использован в лабораторной практике для синтеза небольших количеств веществ.

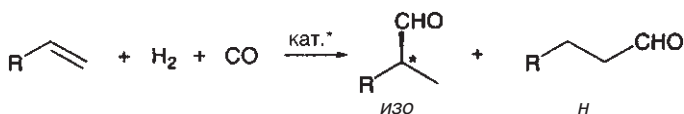


Гидроформилирование
(процесс компании Union Carbide)

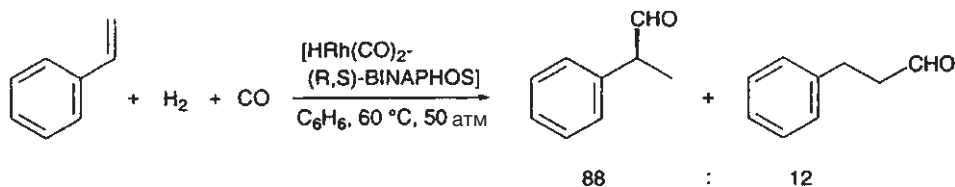
Преимущественное образование линейных продуктов при гидроформилировании определяется стадией ②, которая (по стерическим причинам) протекает как присоединение против правила Марковникова. Такое преимущественное направление реакции может быть усилено с помощью объемистых фосфиновых лигандов.

Дорогостоящий родиевый катализатор требует эффективной процедуры его регенерации. Элегантное решение этой проблемы было найдено в рамках процесса **Ruhrchemie/Rhone-Poulenc** (1984), в котором металлоорганический катализатор вначале работает в **водной фазе**. Катализатором является комплекс $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, где соединение TPPTS представляет собой трифенилфосфин, трижды сульфированный в *мета*-положение. Растворимость катализатора и продукта позволяет осуществлять непрерывный двухфазовый процесс, в котором катализатор остается в водной фазе, а органический продукт *n*-бутиральдегид отделяется простым декантированием. Выделяющееся тепло ($\Delta H = -118$ кДж/моль) можно легко отвести.

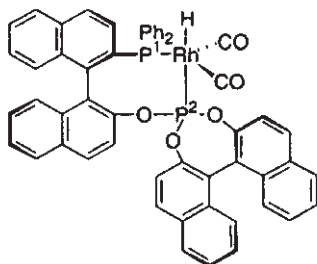
Для любой из гомогенных каталитических реакций следует создавать **энантиоселективный** вариант, что было сделано и для **гидроформилирования**. Это не удивительно, учитывая многочисленные потенциальные применения хиральных альдегидов в органическом синтезе. Вновь сначала появился катализатор с хиральными лигандами. Платина в качестве центрального атома приводит к хорошим величинам *ee*, однако общий результат ухудшается вследствие реакций гидрирования и изомеризации, а также плохого соотношения изомеров *изо/н*. Последний фактор, однако, является решающим, так как только гидроформилирование по правилу Марковникова дает хиральный альдегид.



К настоящему времени наилучшие результаты получены со смешанными фосфин/фосфитными лигандами при атоме родия. Хиральность последнего обеспечивается связыванием с α, α' -динафтилом (Nozaki, 1997):



выход > 99% *ee* (S) 94%



$\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{R,S})\text{-BINAPHOS}$:

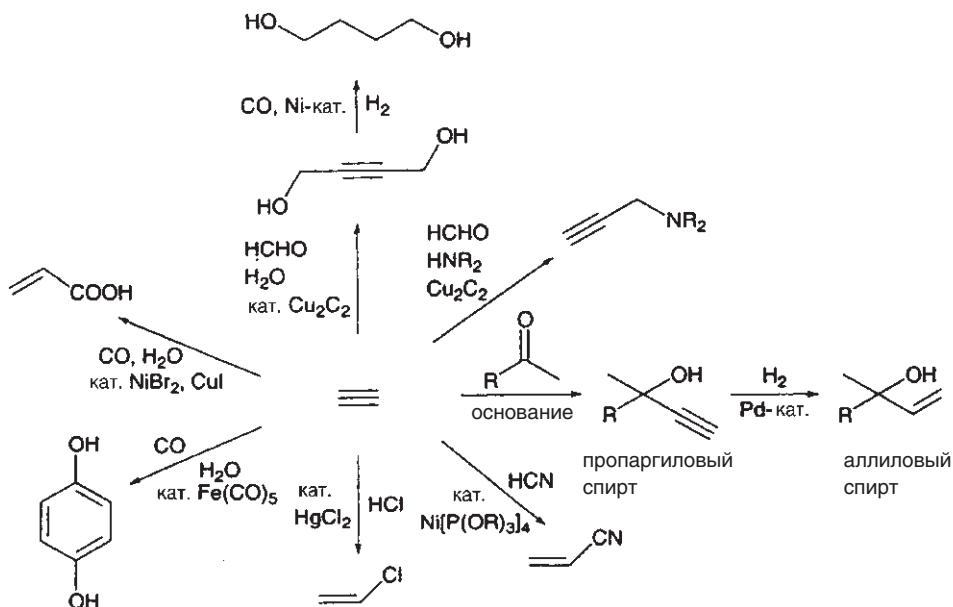
Вероятно, именно фосфиновая часть молекулы ответственна за энантиодифференциацию.

Асимметрическое формилирование, разработанное Нозаки, может быть применено к большому числу прохиральных олефинов, включая гетерофункциональные и 1,2-дизамещенные производные. Этот процесс является особенно важным в свете широкого распространения хирального C_3 в природных и (биологически) активных соединениях.

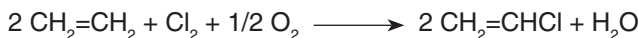
18.9. Синтез Реппе

До открытия гидроформилирования алкенов многие промышленные процессы были основаны на ацетиленовых прекурсорах. Эти процессы связаны с именем Реппе (BASF), который заложил основы переработки ацетилена. С течением времени ацетилен (из угля) был в значительной степени заменен алканами и алкенами (из природного газа и сырой нефти). Однако ситуация может измениться, так как конкуренция между ацетиленом и олефинами в качестве сырья зависит от многих факторов. Эти факторы включают в себя стоимость и наличие исходного сырья, такого как уголь, сырая нефть и природный газ, стоимость энергии и развитие новых процессов не только для производства ацетилена, этилена и пропилена, но также и целевых продуктов. Так, ацетилен может конкурировать с этиленом в производстве винилхлорида и винилацетата и с пропиленом в производстве акриловой кислоты. Кроме того, ацетилен предпочтителен при синтезе таких реагентов, как 1,4-бутандиол и виниловые эфиры высших карбоновых кислот. Поэтому будет преждевременно сдавать в архив процессы на основе ацетилена.

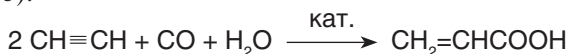
Некоторые превращения ацетилена (в основном в условиях гетерогенного катализа) приведены ниже. Не все эти реакции в настоящее время используются в промышленности:



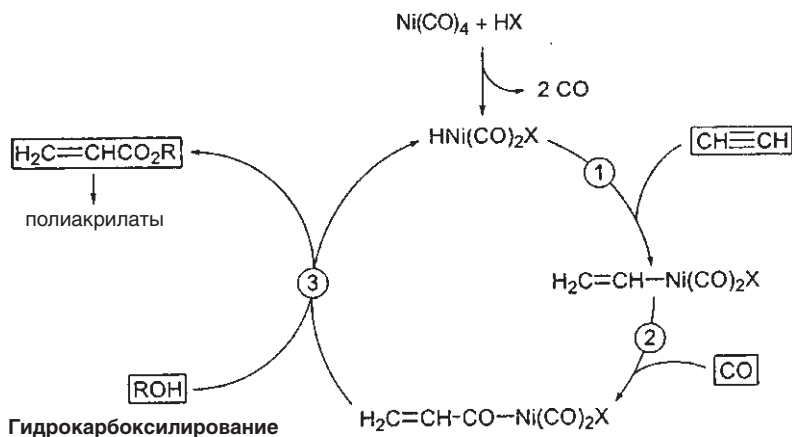
В настоящее время акриловую кислоту получают в основном в результате каталитического гетерогенного окисления пропена, акрилонитрил — окислительным аммонолизом (аммоксидированием) пропена (процесс компании *Sohio*), а винилхлорид — оксохлорированием этилена с последующей дегидратацией:



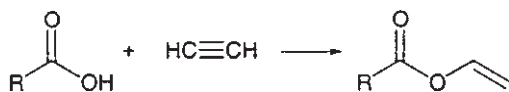
В более узком смысле синтез Реппе представляет собой карбонилирование алкинов с одновременным присоединением HX , т. е. молекулы с активным H^+ . В случае $\text{HX} = \text{H}_2\text{O}$ это реакция **гидрокарбоксилирования** (гидрокарбонилирования), т. е. формально присоединение H и COOH к тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ (*Reppe*, 1953):



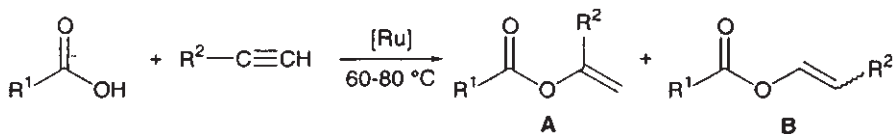
Реакция катализируется карбонилами $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ или $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Примером промышленного процесса является производство акрилатов из ацетилена, CO и ROH (*BASF* и *Röhm & Haas*, 140000 т в год).



Если карбонильная группа уже является частью CH -кислоты, то происходит **винилирование**, как в случае присоединения карбоновой кислоты к ацетилену с образованием винилового эфира:

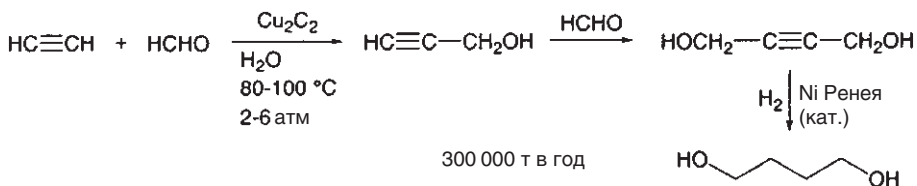


Хотя как строительный блок винилацетат в настоящее время получают путем катализируемой палладием газофазной реакции смеси этилен/уксусная кислота/ O_2 , вышеуказанное винилирование ацетиленом является важным методом для высших карбоновых кислот. Реакционной средой служит расплав ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) $(\text{RCOO})_2\text{Zn}/\text{RCOOH}$. Соль цинка выступает в роли кислоты Льюиса. Винилирование катализируется Ru -системой, состоящей из смеси $(\eta^5\text{-циклооктадиенил})_2\text{Ru}/\text{PPh}_3$ /малеиновый ангидрид, и может быть осуществлено в лабораторных условиях (*Watanabe*, 1987):



Этот каталитический процесс обходит необходимость применения токсичных ртутных солей и является региоселективным (93–99% A).

Особенностью **ацетиленирования** по Реппе является сохранение тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$. В этом случае ацетилен и отщепляющийся от него протон присоединяются по карбонильной группе. Наиболее важным продуктом этинилирования являются пропаргиловый спирт и 1,4-бутиндиол:

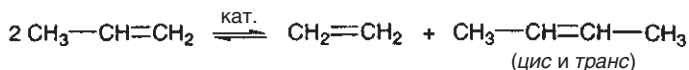


В качестве побочного продукта получают пропаргиловый спирт (5%), который является превосходным антикоррозийным агентом. Главный продукт 1,4-бутиндиол практически полностью превращают в полезный интермедиат 1,4-бутандиол.

Циклизация ацетилена также была исследована Реппе и далее обсуждается в разд. 18.11. Следует упомянуть и другие применения алкинов в органическом синтезе: реакцию Дётца (с. 310), реакцию Нихоласа (с. 396), реакцию Посона—Кханда (с. 396), а также кросс-сочетание, катализируемое медьорганическими соединениями (с. 235).

18.10. Метатезис алкенов и алкинов

Термин «метатезис» (производное от греческого слова, означающего «перестановка», «обмен местами») является настолько общим, что может служить определением самого понятия «химия». В более узком смысле, относящемся к настоящей главе, мы определяем этот процесс как катализируемый переходным металлом обмен алкилиденовых или алкилидиновых структурных единиц в алкенах и алкинах соответственно. Простым примером является диспропорционирование пропена в этен и 2-бутен (**триолефиновый процесс фирмы Phillips**).

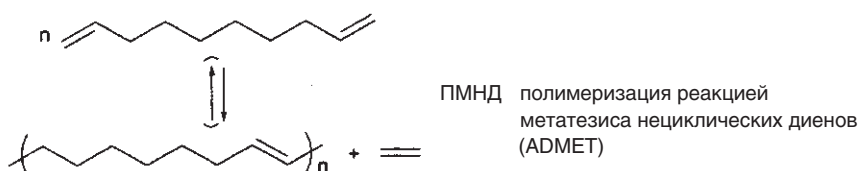
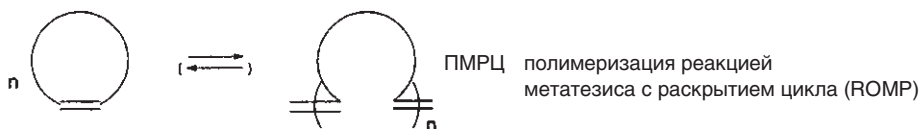
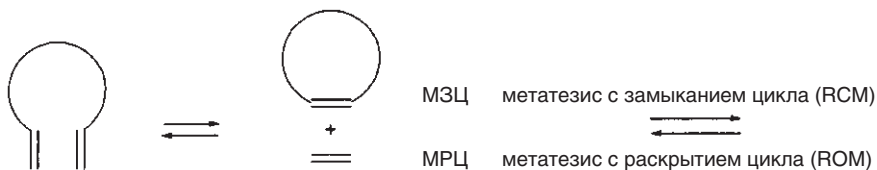
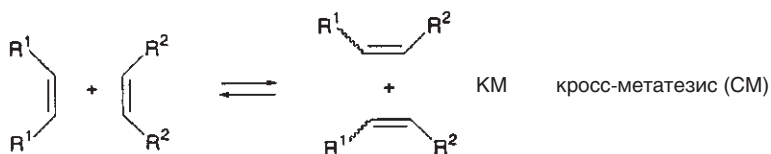
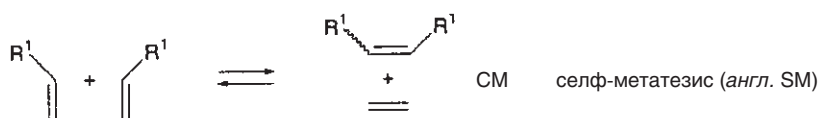


Такие процессы метатезиса могут осуществляться в условиях гомогенного и гетерогенного катализа. Первым наблюдением в этой области было превращение линейных олефинов в более длинные и более короткие цепи

на молибденовых катализаторах (*Banks*, 1964). Вскоре последовало открытие и гомогенного каталитического варианта (*Calderon*, 1967). В настоящее время метатезис нашел широкое применение в органическом синтезе как в лабораторном, так и в промышленном масштабе. Исследования в этом направлении относятся к наиболее динамичной области современной органической химии.

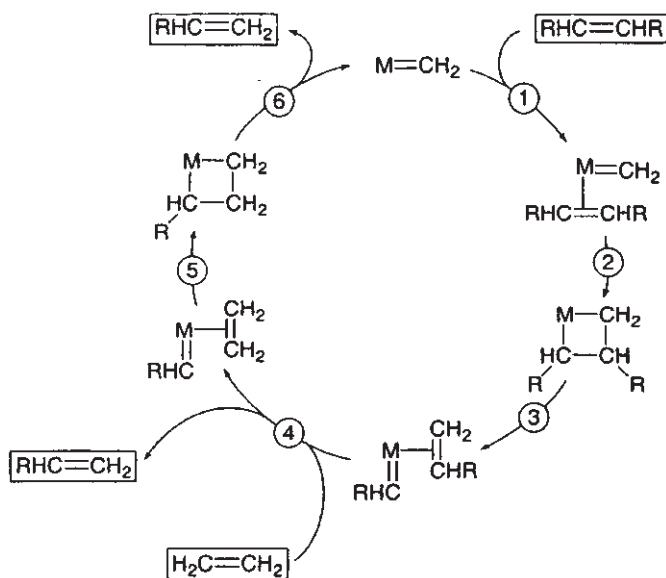
18.10.1. Метатезис алкенов

В зависимости от природы используемого алкена и реакционных условий метатезис может привести к различным результатам, что позволяет упорядочить эту область по типам реакций:



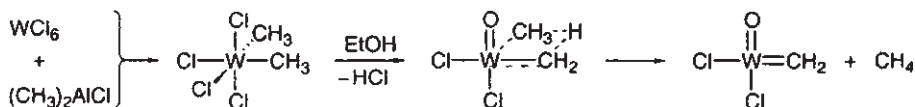
Реакция метатезиса практически всегда является термонеutralным равновесием, и сдвиг в желаемом направлении осуществляется путем удаления летучего компонента (например, этилена).

Формулирование общепринятого в настоящее время механизма реакций метатезиса может быть приписано Шовену (*Chauvin*, 1970). Предположенный вначале концертный механизм был отвергнут в пользу процесса, который включает в себя метallaциклобутановый интермедиат. Последний в некоторых случаях был выделен и структурно охарактеризован (*Schrock*, 1989).

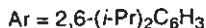
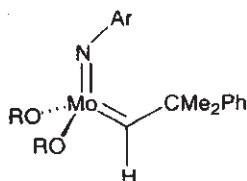


Метатезис алкенов

Алкилиденовая металлсодержащая структурная единица $[\text{M}]=\text{CH}_2$, таким образом, действует как каталитически активный центр, а металлы Mo, W, Re и Ru, как было показано, являются особенно эффективными центральными атомами металла. Ранее катализаторы метатезиса получали из галогенидов переходных металлов и карбанионных доноров, т. е. подобно тому, как это реализуется в системе $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{EtOH}$, возможно через α -элиминирование:

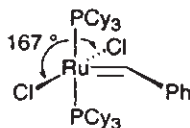


В настоящее время обычно используются следующие хорошо изученные и охарактеризованные катализаторы:



Катализатор Шрока (Schrock, 1990)

- Очень реакционноспособный, хотя с плохой толерантностью к функциональным группам субстрата
- Каталитическая активность увеличивается с увеличением электроноакцепторной природы R.
- Возможен метатезис три- и тетразамещенных олефинов



Катализатор Граббса (Grubbs, 1995)

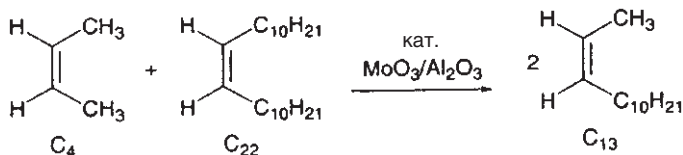
- Толерантность к функциональным группам (CO, OH, NH₂).
- Не катализирует реакцию метатезиса в случае три- и тетразамещенных олефинов

Оба комплекса имеют низкое координационное число 4 (комплекс Ru после отщепления фосфинового лиганда), что позволяет алкену осуществить легкий доступ к центральному атому металла, где и протекает основная стадия. «Лиганды-зрители», окружающие центральный атом, такие как обычные для катализаторов метатезиса имидо- или оксогруппы, способствуют образованию металлациклических интермедиатов: в состав катализатора Шрока входит имидогруппа, а каталитически активные соединения в системе $\text{WoCl}_4/\text{Me}_4\text{Sn}$ содержат оксогруппу.

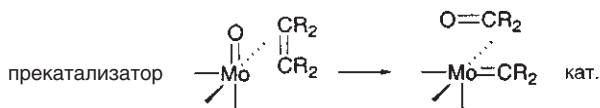
Чтобы продемонстрировать удобство реакций метатезиса алкенов, приведены некоторые примеры для каждого из типов этой реакции (с. 634). Тогда как для промышленных процессов преобладают варианты гетерогенного катализа, для лабораторных синтезов в основном используется гомогенный катализ. Недавно для облегчения восстановления катализатора Граббса в качестве реакционной среды была использована ионная жидкость гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (Buijsman, 2001).

Кросс-метатезис

Кросс-метатезис (КМ) используется в промышленности с 1977 г. и известен как процесс фирмы Shell для высших олефинов (Shell higher olefin process, **SHOP**-процесс). Этот процесс является комбинацией реакций олигомеризации, изомеризации и метатезиса. Сначала из этилена получают линейные α -олефиновые цепи от C_4 до C_{30+} . Обогащение фракции $\text{C}_8\text{—C}_{18}$, которая представляет интерес для дальнейших применений, возможно путем кросс-метатезиса в условиях гетерогенного катализа:



Терминальные олефины, таким образом, дают внутренние олефины и этилен. В настоящий момент существуют только предположения, касающиеся образования и природы активного катализатора. Например, на поверхности катализатора предполагают протекание следующего гетерометатезиса:

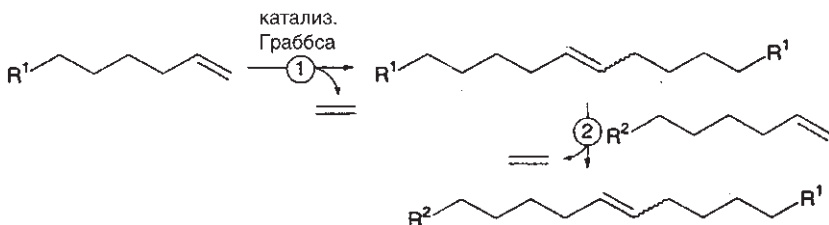


Если за процессом SHOP следует гидроформилирование, то получают важные жирные спирты (1-алканола с 8–22 углеродными атомами).

В лабораторных условиях кросс-метатезис до настоящего времени находит ограниченное применение. Это может быть объяснено в основном ветвлением цепи в продукте, так как уже в случае кросс-метатезиса терминальных олефинов следует ожидать образования не только желаемых гетеродимеров, но и гомодимеров. Кроме того, продукт получается в виде смеси *Z/E*-изомеров:



В настоящее время прилагаются усилия по улучшению селективности кросс-метатезиса. Например, Граббс (*Grubbs*, 2000) сообщил, что гетеродимеры получаются с высоким выходом тогда, когда один из исходных олефинов сначала подвергается гомодимеризации:

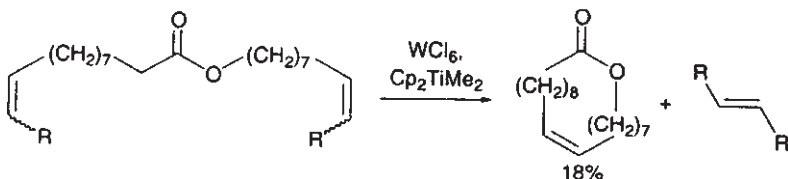


Согласно данным Блехерта (*Blechert*, 1997), если один из сочетаемых партнеров связан с полимером, то кросс-продукт также остается на полимере, а растворимые гомодимерные побочные продукты могут быть легко отделены.

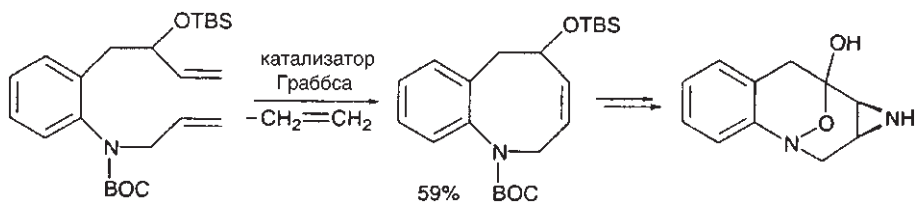
Метатезис с замыканием цикла

В отличие от кросс-метатезиса (КМ) реакция метатезиса с замыканием цикла (МЗЦ) стала практически стандартным методом в арсенале химиков-органиков. При метатезисе терминальных диенов в растворах в условиях высокого разбавления образуются циклоалкены и выделяется этилен.

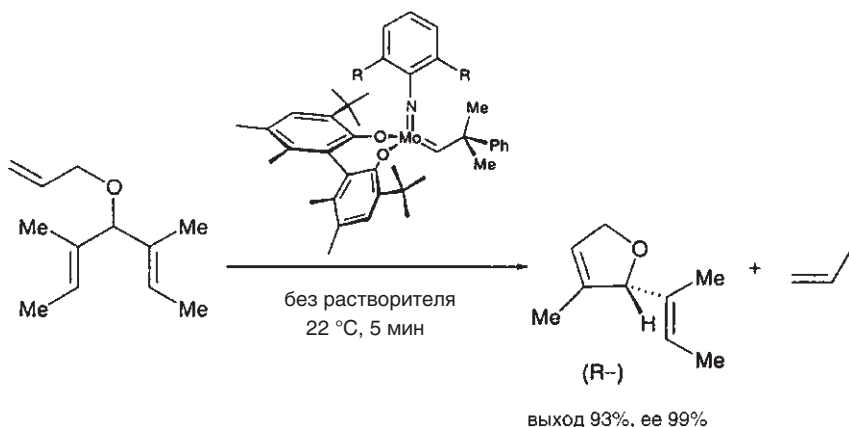
Один из ранних примеров (*Tsuji*, 1980) иллюстрирует синтез макроциклов:



В самых современных вариантах предпочтение отдается однокомпонентным катализаторам. Их применимость при синтезе N-гетероциклов вдохновила исследователей на синтез природных соединений, а следующий пример иллюстрирует получение противоракового препарата (*Grubbs*, 1995):

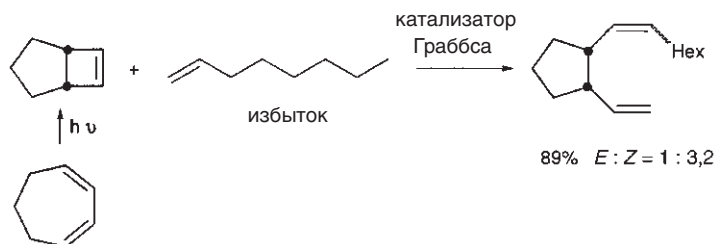


Был также разработан **асимметрический метатезис с замыканием цикла** (*Hoveyda*, 2001). При этом, естественно, необходим хиральный катализатор:

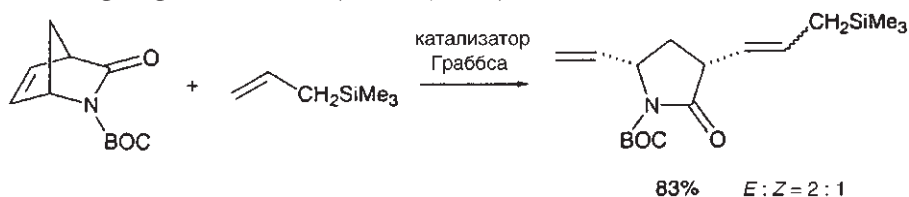


Метатезис с раскрытием цикла

Метатезис с раскрытием цикла (МРЦ) представляет собой реакцию, обратную метатезису с замыканием цикла (МЗЦ). Эта реакция применяется как кросс-метатезис в присутствии этилена и в принципе подходит для получения терминальных диенов. Напряженные циклы имеют тенденцию к раскрытию цикла, поэтому процессы МРЦ особенно характерны для норборненов и циклобутенов. Однако синтетическая применимость ограничена вследствие образования различных продуктов кросс-метатезиса и селф-метатезиса. Тем не менее, недавно в ряде случаев в ходе реакции была достигнута высокая селективность (*Snapper*, 1995):

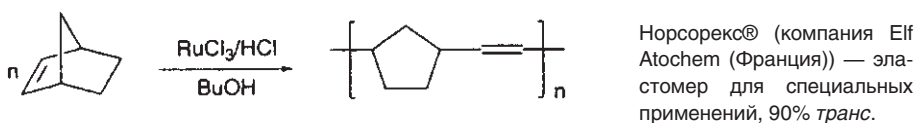


Сильное разбавление и избыток α -олефина в значительной степени подавляют селф-метатезис циклоалкена. При использовании замещенных бициклооктенов продукт МРЦ становится более нерегулярным. С функционализированными монозамещенными олефинами возможен также селективный метатезис с раскрытием цикла (*Blechert, 1997*):

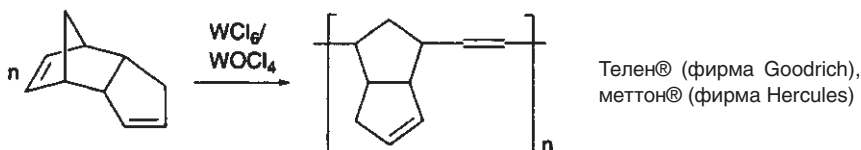


Для использования этой реакции в синтезе селф-метатезис реакционного партнера должен быть подавлен, однако он желателен при **полимеризации реакцией метатезиса с раскрытием цикла (ПМРЦ)**, поэтому использования алкенов с открытыми цепями в этом процессе следует избегать.

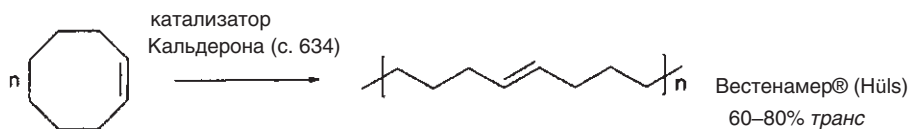
Процессы ПМРЦ используются в промышленности в больших масштабах. Первый продукт ПМРЦ полинорборнен получают с 1976 г.:



Наличие двойных связей C=C в этом каучуке позволяет проводить сшивание (вулканизацию). Поли(дициклопентадиен) имеет два типа связи C=C с различными реакционными способностями:



Двойная связь C=C в циклопентадиеновом кольце может в дальнейшем подвергаться метатезису и поэтому является потенциальным местом для сшивания.



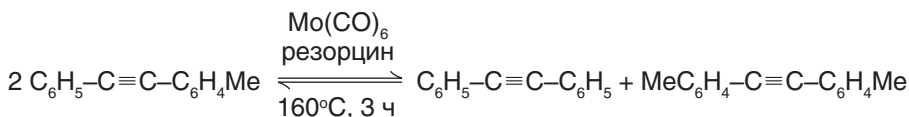
С увеличением доли *транс*-компонента увеличивается кристалличность и изменяются свойства полимера.

Процессы ПМРЦ являются уникальными в том смысле, что двойная связь C=C сохраняется в полимере. Каталитически активные соединения фиксируются на конце растущей цепи («**живой полимер**»). Как только определенный мономер закончился, цепная реакция может быть продолжена с использованием

различных мономеров (блок-полимеризация). Структурная единица $[M]=CR_2$ может быть дезактивирована с помощью реакции с карбонильной группой с образованием $[M]=O$ (реакция Виттига). Таким способом может быть достигнуто достаточно узкое распределение молекул по массам (Schrock, 1990).

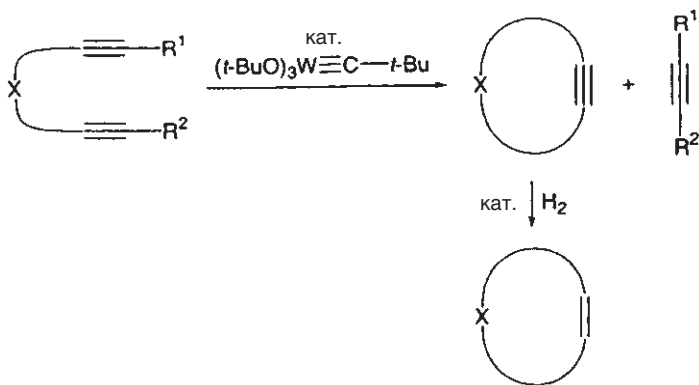
18.10.2. Метатезис алкинов

Метатезис алкинов, включающий тройную связь $C\equiv C$, может происходить симметрично (**ИнИнМ**) или в смешанной форме (**ЕнИнМ**). Первый метатезис для алкинов был выполнен Мортрё (Mortreux, 1974):



Эта реакция метатезиса может быть выполнена в мягких условиях в присутствии алкилиденных комплексов $(t\text{-BuO})_3W\equiv C\text{—}t\text{-Bu}$ в качестве катализаторов. Трисалкоксивольфрамциклобутadiен является интермедиатом в этой реакции (Schrock, 1984).

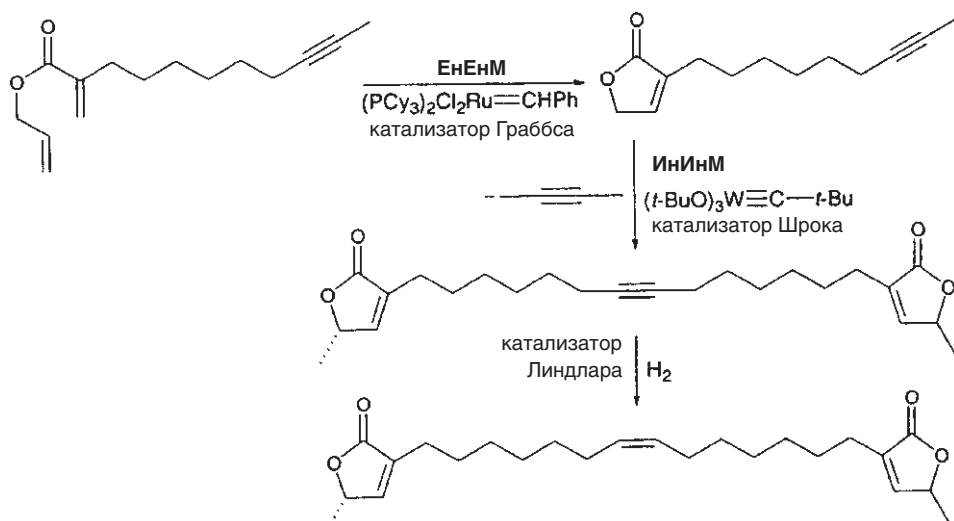
Метатезис с закрытием цикла для двух алкинов (**ИнИнМЗЦ**) в условиях сильного разбавления приводит к циклоалкину и (предпочтительно) к легко испаряющемуся открытому алкину. Этот процесс толерантен к присутствию эфирных и амидных групп в X (Füerstner, 1998):



Разветвление цепи в продукте вследствие образования смеси изомеров *E/Z*, как это было в случае метатезиса алкенов, в данном случае происходить не может. Однако макроциклические алкины в дальнейшем легко подвергаются гидрированию с образованием соответствующих *Z*-циклоалкенов. Такой метод уже неоднократно применялся в синтезе природных соединений. Иногда конкурирующая реакция полимеризации алкинов может создавать трудности.

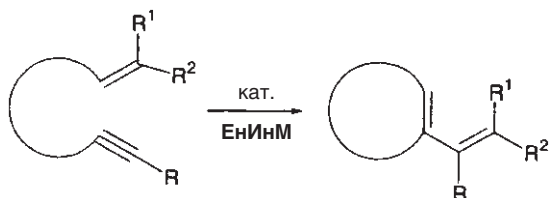
Присутствие двойной связи $C=C$ и тройной связи $C\equiv C$ в реагирующих молекулах ставит два типа задач: селективное образование только одного типа связи (**ЕнЕнМ**, **ИнИнМ**) или же участие обоих структурных элементов (**ЕнИнМ**).

Первый сценарий был элегантно реализован Фюрстнером (Füerstner, 2000) подходящим выбором катализатора:

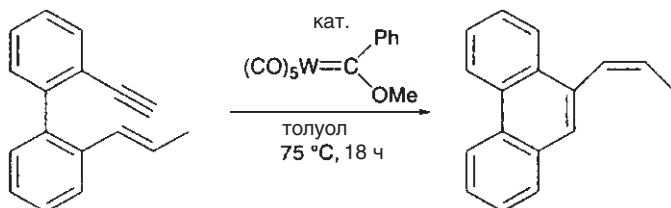


18.10.3. Метатезис алкен-алкинового типа

Смешанный ениновый метатезис (ЕИНИМ) не был реализован в случае последнего примера. Однако попытки осуществить такой процесс были предприняты и в некоторых случаях он действительно реализуется:



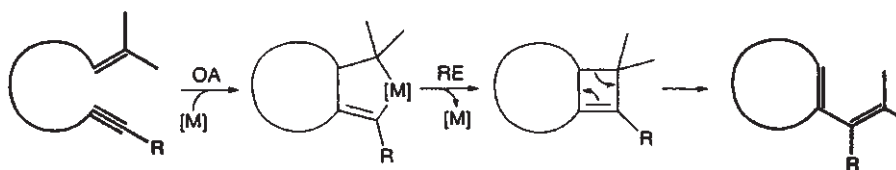
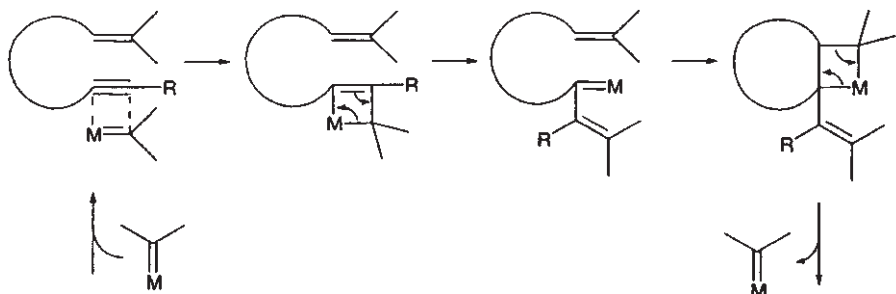
Первый процесс такого типа был осуществлен Катцем (Katz, 1985):



Особенностью метатезиса енинов является экономия атомов (Trost, 1995) — все атомы углерода остаются в продукте, при этом образуется бутадиеновый фрагмент, который может вступать в последующие реакции (например, реак-

цию Дильса–Альдера). На вопросы, касающиеся механизма реакции, нельзя ответить однозначно, так как механизм зависит от природы субстрата и катализатора. Несмотря на это, было бы поучительно сравнить два главных предположения (Mori, 1994):

(Katz, 1985)

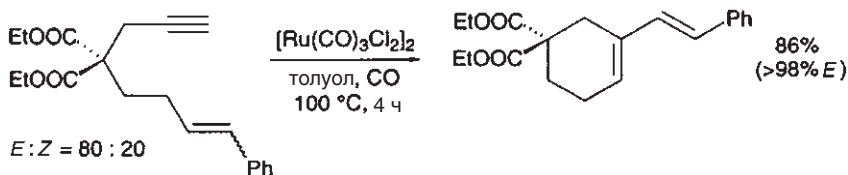


(Trost, 1991)

В случае механизма, предложенного Катцем, реакция протекает через металлациклобутеновые интермедиаты и должна инициироваться каталитически активными металлами, которые легко образуют алкилиденовые комплексы (Mo, W, Ru). По предложению Троста реакция, наоборот, протекает через металлациклопентеновый интермедиат и предпочтительна для металлов, которые легко подвергаются окислительному присоединению/восстановительному элиминированию (Pd, Pt).

Два примера иллюстрируют использование енинового метатезиса:

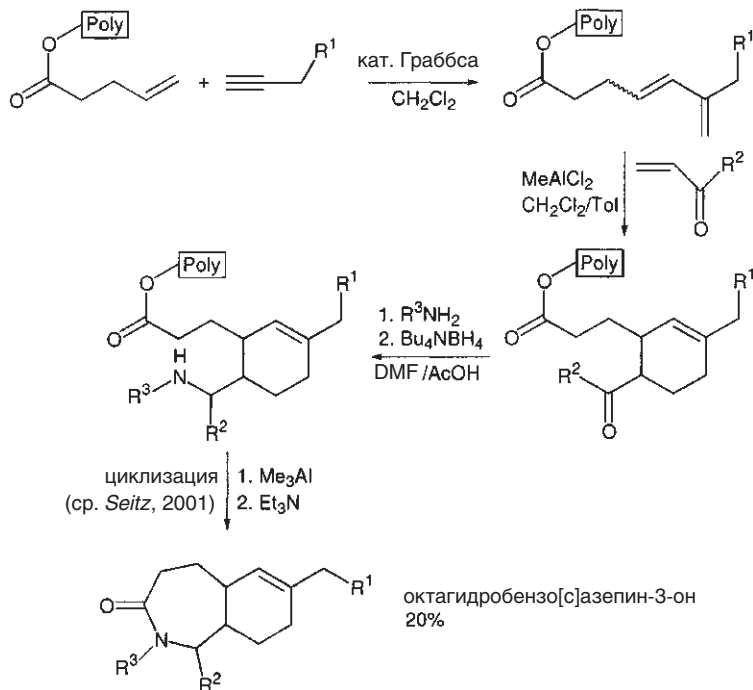
- $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ катализирует скелетную перегруппировку 1,6- и 1,7-енинов с образованием винилциклоалкенов (Murai, 1994):



Стереоселективность этой циклизации замечательная: смесь *E/Z*-изомеров енинов образует продукт исключительно с *E*-конфигурацией. Эта реакция катализируется также PtCl_2 .

- Кросс-метатезис при участии двух алкенов по типу **ЕнЕнКМ** ограничен в своем использовании вследствие конкурентного образования гомодимерных побочных продуктов. Как было обнаружено Блехертом (Blechert, 1997), это не обязательно применимо к кросс-метатезису по типу **ЕнИнКМ**.

Следующий пример показывает, что помимо этого благоприятного факта, существуют два других аспекта процесса: связывание партнера по метатезису с твердой фазой и последующая реакция диена (образовавшегося в ходе реакции по типу **ЕнИиКМ**) с диенофилом (*Blechert, 1999*):



Получившийся высокозамещенный бицикл существует в виде смеси диастереомеров, так как продукт отщепляется от полимерной подложки (Poly) на финальной стадии.

В заключение следует отметить, что современный метатезис в условиях гомогенного катализа представляет собой интересную альтернативу классическому синтезу молекул с кратными связями С,С с использованием реакции Виттига, реакции сочетания алкинов, катализируемой Cu, и реакции Макмури.

18.11. Олигомеризация и полимеризация алкенов и алкинов

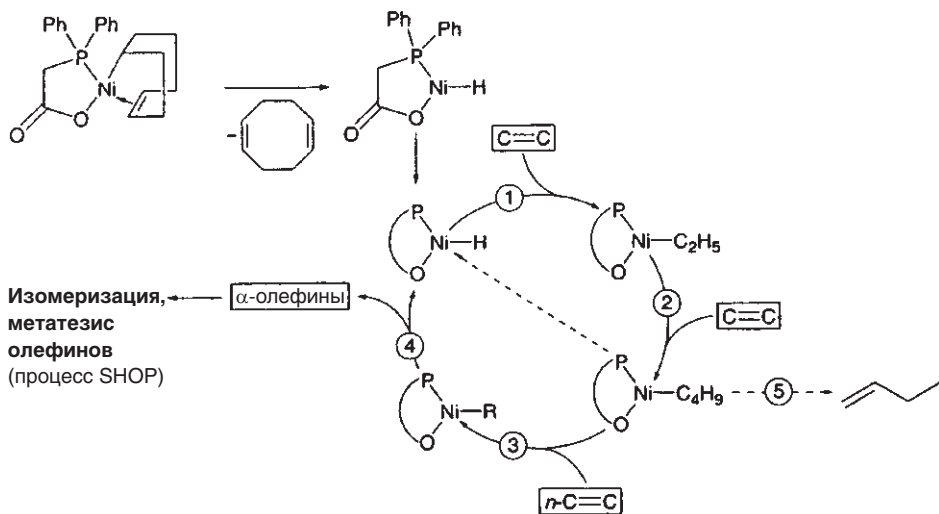
Этот заключительный раздел вновь обращает нас к реакциям образования С,С-связи для алкенов и алкинов. Если эти реакции повторять многократно, то они приводят в основном к циклическим олигомерам и полимерам. Многие аспекты этой химии уже обсуждались: к примеру, процессы, основанные на высокой реакционной способности алюминийорганических соединений (с. 104 и далее), процессы, использующие Cp_2ZrCl_2 и алкины в синтезе фосфолов, арсолов и стиболов (с. 213), а также процесс SHOP (с. 636). Наиболее

важной стадией, общей для процессов димеризации, олигомеризации и полимеризации, является внедрение η^2 -алкена в σ -связи $M \rightarrow C_{\text{алкил}}$. Решающим фактором, определяющим спектр продуктов, является конкуренция между процессами роста и обрыва цепи, например путем β -элиминирования. В этом случае контроль над реакцией состоит в тонком «настраивании» катализатора.

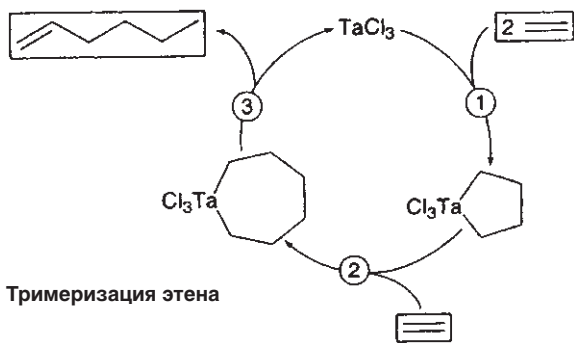
Олигомеризация и полимеризация олефинов позволяет получать широкий набор промежуточных и конечных продуктов. Поэтому важным фактором является природа исходных веществ. В настоящее время этилен и пропилен получают термическим крекингом бензино-лигроиновой фракции сырой нефти, а также природного газа. В долгосрочной перспективе таким процессам, как процесс *по превращению метанола в олефины* (methanol-to-olefin, МТО) фирмы Mobil, будет придаваться все большее значение, поскольку метанол может быть получен из синтез-газа и, следовательно, из угля. Годовой объем мирового производства этилена составляет 50 млн т в год, половина этого количества в дальнейшем используется в производстве полиэтилена.

18.11.1. Олигомеризация

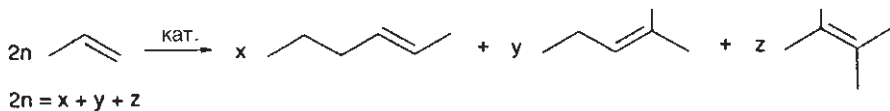
Описанный ранее **процесс SHOP** (с. 636), в котором алкены среднего размера C_{8-18} получают из этилена, основан на реакциях олигомеризации, изомеризации и метатезиса олефинов. Несмотря на высокую потребность в катализаторах всех трех процессов, процесс SHOP, протекающий в условиях гомогенного катализа, является все же одним из самых используемых в промышленности (1 млн т/год). **Олигомеризация этилена** осуществляется в полярных растворителях (например, в бутандиоле), в которых катализатор растворим, а олефиновые продукты нерастворимы. Этот один из первых бифазных (жидкость/жидкость) каталитических процессов. Предложенный механизм отображен в следующем цикле (Keim, 1990). Фактическим катализатором предполагается гидридное соединение никеля, которое образуется из алкилникеля путем β -гидридного элиминирования.



Интересно, что переход к гексану в качестве растворителя приводит к линейному полиэтилену с высокой молекулярной массой, тогда как добавление PPh_3 приводит к обрыву цепи ⑤ с образованием 1-бутена. 1-Бутен, получаемый в результате крекинга, фактически дешевле этилена. Несмотря на это обстоятельство, возрастающий спрос на сополимеры этилен/1-бутен приводит к тому, что производство 1-бутена путем каталитической димеризации этена становится все более важным процессом. Сказанное выше действительно и для 1-гексена. Поэтому недавно описанная селективная (94–99%) тримеризация этена в 1-гексен представляет значительный интерес (*Sen*, 2001). Прекатализатором является смесь TaCl_5 и алкилирующего агента (AlMe_3 , SnMe_4 , ZnMe_2 , $n\text{-BuLi}$ и т. д.), который, вероятно, действует как восстанавливающий агент, так как фактическим катализатором считается TaCl_3 :



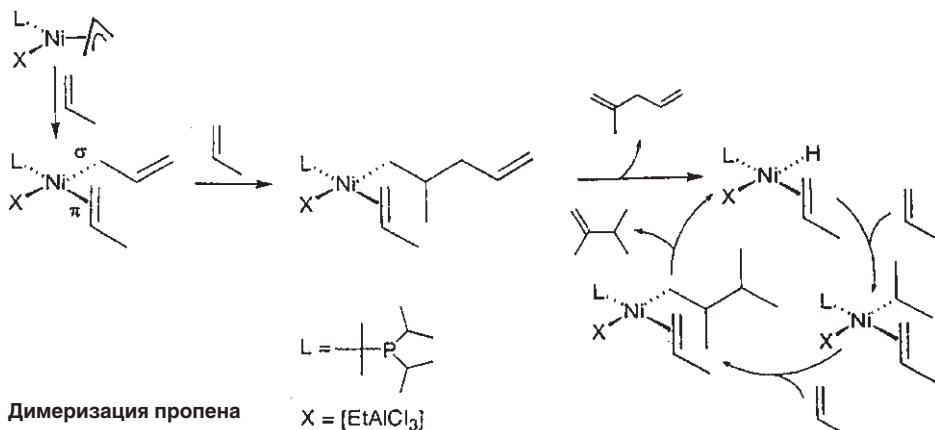
Другой технически важной реакцией димеризации алкенов является **процесс Dimersol** (Французский институт нефти IFP), в ходе которого в результате **димеризации пропена** образуются разветвленные гексены. Последние гидрируются с образованием бензина с хорошими антидетонационными свойствами.



Подходящими катализаторами являются катализаторы типа Циглера–Натты, которые, в частности, могут быть получены из солей никеля с добавлением алкильных производных Al.

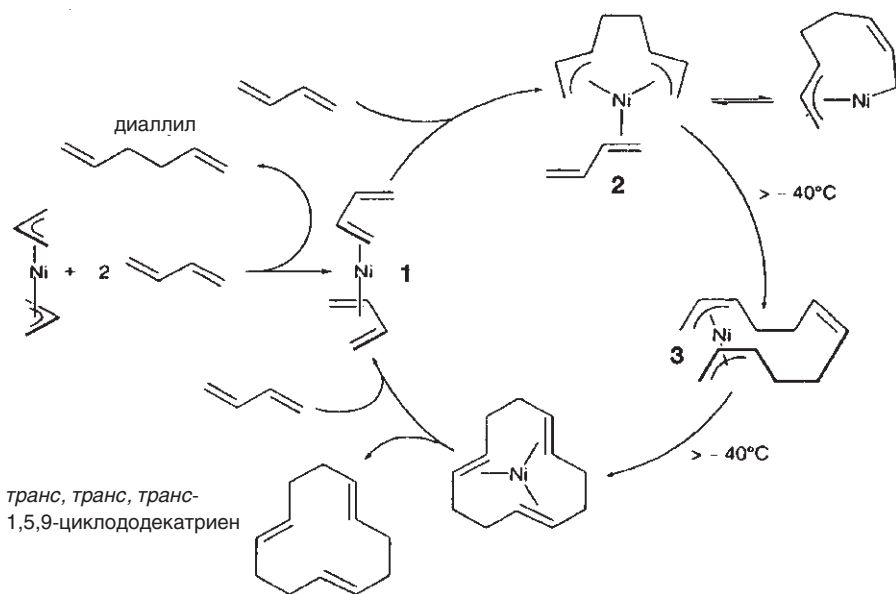
Как и в случае олигомеризации этена (с. 644), димеризация пропена также протекает через активные Ni–H-соединения, которые могут образовываться путем алкилирования катионных никелевых комплексов с последующим β-гидридным элиминированием. Региоселективное внедрение пропена в связь Ni–H или в образовавшуюся связь Ni–C и последующее β-элиминирование приводят к смеси изомеров гексена. Стерически напряженные фосфиновые лиганды при атоме никеля приводят к предпочтительному образованию димера 2,3-диметил-1-бутена по типу «хвост к хвосту» и после изомеризации — к образованию 2,3-диметил-2-бутена.

Согласно Вильке (*Wilke*, 1988) Ni–H-катализатор может образовываться и *in situ*, если в качестве прекатализатора используется $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PR}_3)\text{NiCl}\cdots\text{AlCl}_2\text{Et}]$.



Высокая активность этого никелевого катализатора впечатляет: для каталитического процесса димеризации пропена частота оборота катализатора $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiBr}(\text{PCy}_3)]/\text{EtAlCl}_2$ составляет 60000 c^{-1} при комнатной температуре. Такая активность близка к активности ферментов (каталаза: 100000 c^{-1}). При такой эффективности выгодно даже заниматься восстановлением катализатора.

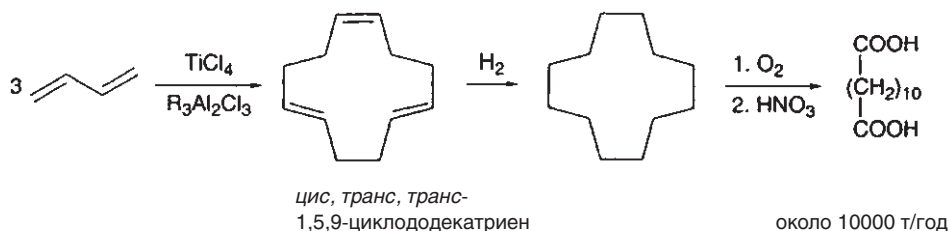
Катализируемая никелем **циклотримеризация бутадиена** также основана на фундаментальной работе Вильке (*Wilke*, с 1960 г.). Прекатализатором является бис(η^3 -аллил)никель, протекание реакции контролируется кроме прочих факторов наличием лигандов, которые способны изменять координационную сферу атома никеля. Чтобы подтвердить механизм, независимым образом было получено соединение **3**, которое было введено в каталитический цикл. Следует отметить изменение координационного числа (3, 4), окислительного состояния (Ni^0 , Ni^{II}) и числа валентных электронов в ходе процесса.



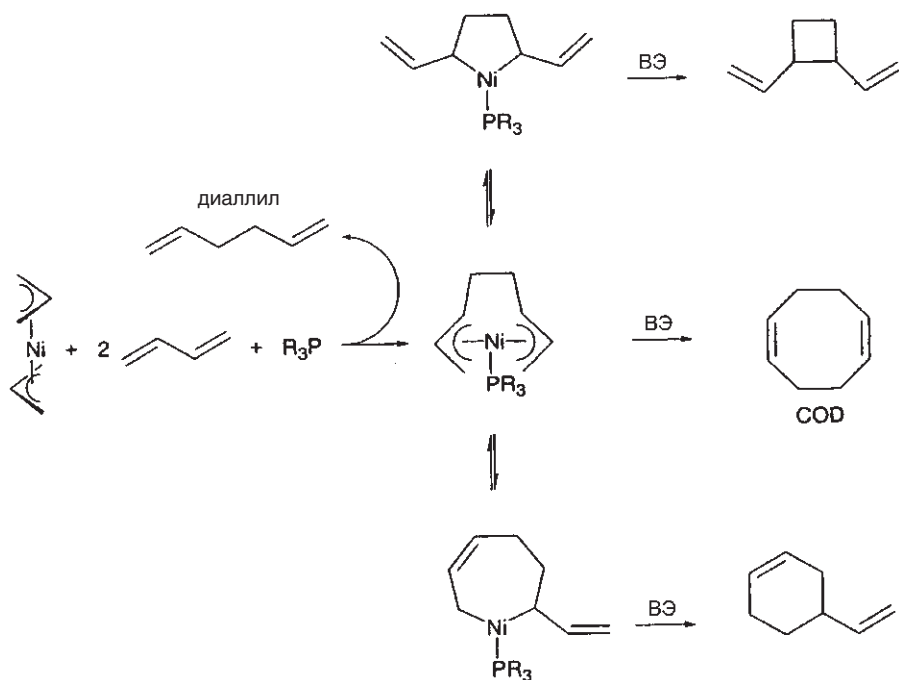
Циклотримеризация бутадиена

Комплекс никеля с циклододекатриеном является донором Ni^0 в последующих реакциях. Циклододекатриен может быть превращен в дикарбоновую кислоту $HOOC(CH_2)_{10}COOH$ (DuPont) или в лактам $CH_2(CH_2)_{10}CONH$ (фирма Huls, Германия), оба этих соединения являются строительными блоками для найлона-12 (полидодекаамид).

Однако никелевые катализаторы не применяются в промышленных масштабах. Вместо этого используют соединения аналогичные катализаторам Циглера–Натты:



Если в катализируемый никелем процесс вводят фосфиновые лиганды R_3P , то в результате протекает **циклодимеризация бутадиена**. Распределение продуктов можно контролировать, варьируя R (Wilke, 1988):



(БЭ — восстановительное элиминирование)

18.11.2. Полимеризация олефинов

Полиолефины занимают основное место среди промышленно производимых макромолекулярных материалов; их производство превысило уровень 70 млн т/год. Постоянный рост производства в последние два десятилетия может быть объяснен в основном расширением сферы использования полиолефинов, что в свою очередь является следствием лучшего понимания **соотношения структура — свойства** и результатом разработки новых стереоспецифических катализаторов полимеризации. Перед тем как нарисовать картину имеющихся крупных достижений, сначала определим место полиолефинов в общей палитре пластических масс.

С точки зрения обработки существуют фундаментальные различия между термопластами, duroпластами и эластомерами, что определяется характерным различием их термического и механического поведения. Последние свойства управляются **подвижностью сегментов**, что зависит от сшивания цепей и его степени. Степень разветвленности полимерной цепи также играет важную роль.

Термопластические материалы сохраняют форму при кратковременной нагрузке. При нагревании они переходят в пластическое (т. е. легкоформируемое) состояние и это состояние обратимо. Термопластические материалы построены из линейных или слабоветвленных полимеров с низкой подвижностью сегментов (полимерных цепей). Рабочая температура ниже, чем температура плавления (для кристаллического состояния) или температура стеклования (для аморфного состояния).

Duroпласты сохраняют свою форму при длительных периодах нагрузки или при высоких температурах. Их получают из полимеров в основном путем термического сшивания, что объясняет альтернативное название «термоотверждающийся материал»; его образование необратимо. Благодаря мелкочаеистому сшиванию с образованием ковалентных связей подвижность сегментов очень мала. Duroпласты редко являются кристаллическими.

Эластомеры применяют при температурах выше температуры стеклования. Они деформируются при нагрузке. Однако после удаления механического воздействия они возвращаются в исходное состояние с максимальной конформационной энтропией. Подобно duroпластам эластомеры образуются при сшивании полимеров (каучуков, синтетических продуктов), которые обладают длинными цепями. Сшивание является крупночаеистым. Соответственно эластомеры проявляют высокую сегментную подвижность, что позволяет осуществлять параллельное выстраивание строительных блоков при растягивающей нагрузке. Имеются два других класса полимеров, которые проявляют гибридные свойства.

Эластопластические материалы (термопластические эластомеры) при их техническом применении представляют собой нечто среднее между «несшитыми» термопластами и «сшитыми» эластомерами. Легкость обработки первых сочетается с желаемыми механическими свойствами вторых. Такая комбинация достигается для сополимеров или смесей полимеров, которые имеют как duroпластические, так и эластопластические области, что приводит к тому, что при низких температурах преобладают механические свойства эластомерного компонента, а при высоких температурах физическое сшивание в duroпластическом компоненте выходит на первый план и материал может обрабатываться как термопластический.




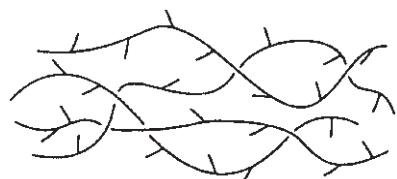

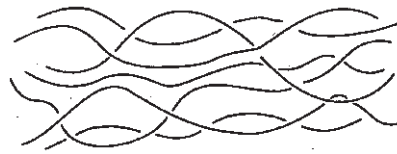
Обратимые duroпласты проявляют свойства как duroпластических, так и термопластических материалов. В отличие от истинных duroпластов они сшиваются обратимо. Химическое сшивание в этом случае часто представляет собой координацию ионных полимеров с металлическими ионами. Обратимые duroпласты включают в себя частично кристаллические термопласты. Прочность обратимого сшивания, которое осуществляется посредством физических сил, в этом случае определяется энергией кристаллической решетки в кристаллических областях.

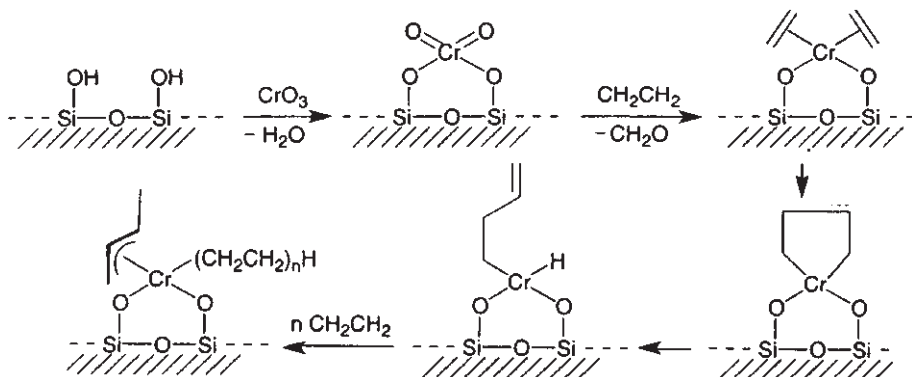
Разнообразие упомянутых в начале раздела полиолефинов иллюстрируется тем фактом, что были получены полиолефиновые полимеры каждого из этих классов. Полиэтилены классифицируются согласно их плотности, что в свою очередь является следствием их кристалличности. Кристалличность полимеров определяется их строением, т. е. в общем случае числом и природой точек сшивания полимерных молекул.

18.11.2.1. Полиэтилен

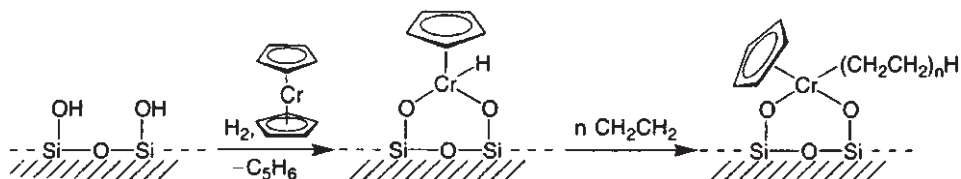
Наиболее давно и широко известным типом полиэтилена является полиэтилен низкой плотности (**ПЭНП**), для производства которого, тем не менее, все еще строят новые заводы; он был случайно открыт (1933) на британской фирме ICI (Imperial Chemical Industries). Сейчас полиэтилен получают с использованием высокого давления (≤ 2800 атм, ≤ 275 °C). Процесс осуществляется в присутствии радикальных инициаторов, таких как кислород (0.05%) или органические пероксиды. В условиях процесса этилен существует в сверхкритических условиях и растворяет образующийся полимер. Внутри- и межмолекулярный перенос радикалов приводит к разветвлению цепей, причем короткие цепи приводят к низкой плотности и плохой кристалличности, а длинные цепи обеспечивают эластичность ПЭНП.

Гетерогенный каталитический процесс фирмы Phillips (*Hogan*, 1956) использует гораздо более низкое давление (10–30 атм) и дает полиэтилен высокой плотности (**ПЭВП**). Прекатализатором является CrO_3 на подложке $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. В условиях этого процесса Cr^{VI} восстанавливается до более низкого окислительного состояния, вероятно, до Cr^{II} . Природа каталитически активного центра до настоящего времени является предметом дискуссий. Цепь реакций внедрения этилена, начиная с Cr–H-соединения, вероятно, приводит к полимеризации (ср. с данными *Theopold*, 1998). Такой предположительный механизм подтверждается тем, что модельное соединение $[\text{Cr}^*\text{Cr}(\text{CH}_3)(\text{THF})_2]\text{BPh}_4$ катализирует полимеризацию этилена при 25 °C/1 атм (*Theopold*, 1990).

Категория, Свойства	Плотность, г/см ³	Представление структуры
ПЭНП (полиэтилен низкой плотности, LDPE или полиэтилен высокого давления), гибкий (эластичный), прозрачный в виде пленки	0.90  0.925	
ЛПЭНП (линейный полиэтилен низкой плотности, LLDPE), очень эластичный, прозрачный	0.94  0.925	
ПЭВП (полиэтилен высокой плотности, HDPE или полиэтилен низкого давления), жесткий, от мутного до непрозрачного	0.97  0.94	



Union Carbide использует в качестве катализатора хромоцен как источник низковалентного хрома.

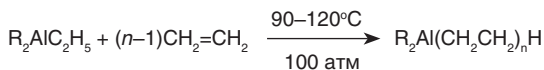


Длину цепи в условиях каталитического процесса фирмы Phillips можно контролировать дозированной добавкой H_2 . При этом инициируется гидрогенолиз (деструктивное гидрирование) связи $Cr-C$ и образуется новая связь $Cr-H$. Обрыв цепи за счет β -элиминирования не только восстанавливает связь $Cr-H$, но и в некоторых обстоятельствах приводит к образованию длинного α -алкена, который при внедрении в растущую полиалкеновую цепь создаст точку ответвления. Это приводит к образованию материалов с более низкой плотностью, чем у строго линейного ПЭВП. Рассчитанное инкрементное (порционное) добавление α -алкенов с короткой цепью (C_{4-8}) приводит к линейному полиэтилену низкой плотности ЛПЭНП, который несет множество коротких ответвлений и проявляет соответствующие механические свойства.

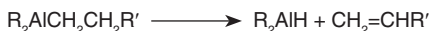
Следует упомянуть о промышленном варианте, который вызвал небольшую революцию в производстве полиэтилена: тогда как классический процесс фирмы Phillips протекает в растворе (например, циклогексана), процесс **Unipol** (Union Carbide) происходит в реакторе с псевдоожиженным слоем. Этилен и α -олефины с короткой цепью реагируют в газовой фазе при низком избыточном давлении в присутствии катализатора, нанесенного на подложку. В идеальном случае каждое зерно (частица) катализатора образует точку нуклеации полимерной частицы. Этот процесс, позволяющий производить ПЭВП и ЛПЭНП, очень экономичен, так как отделение и регенерация растворителя более не требуются. Такой подход был применен также для других катализаторов полимеризации.

В то время, когда был разработан катализатор фирмы Phillips, появился также процесс Циглера-Натты, который основывался на одном из наиболее перспективных случайных открытий в области металлоорганического катализа.

Реакция роста (с. 104).

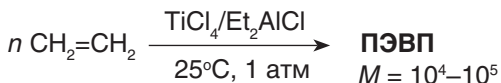


конкурирует с дегидроалюминированием



и таким образом приводит к образованию линейных алифатических соединений с максимальной длиной цепи около C_{200} . При систематическом лабораторном исследовании Циглером в попытке получить полимеры с длинными цепями по реакции роста был получен обратный результат, а именно количественное превращение этилена в 1-бутен. Было решено, что причина состоит в присутствии примесей — следов никелевых соединений в автоклаве («эффект никеля»). При последующем исследовании соединений других переходных металлов, которые также должны были привести к преждевременному окончанию реакции роста, вместо этого было найдено, что в присутствии трис(ацетилацетоната) циркония и триэтилалюминия неожиданно получается высокополимерный продукт.

В последующий период быстро поняли, что комбинация TiCl_4 и Et_2AlCl приводит к образованию особенно активного катализатора, который вызывает полимеризацию этилена даже при таких низких давлениях, как 1 атм (**процесс производства полиэтилена при нормальном давлении — процесс Mülheimer, K. Ziegler, 1955**):



Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), получающийся таким образом, является линейным и практически неразветвленным. Полимеризация является гетерогенной по природе, поскольку катализатор (состоящий из Et_2AlCl и $\beta\text{-TiCl}_3$, связанного с поверхностными алкильными группами и получаемого из TiCl_4) суспендирован в гексане. Значительно более активный катализатор получают при нанесении TiCl_3 на подложку из MgCl_2 , при этом более не требуется операция отделения от продукта. Для контроля молекулярной массы добавляется H_2 ; обычный полиэтилен имеет молекулярную массу $< 3 \cdot 10^5$, но для специальных целей могут быть приготовлены полимеры с массой в десять раз большей.

Недостатком классического катализатора Циглера и катализатора фирмы Phillips является относительно широкое распределение молекулярных масс как неизбежный результат образования неоднородных каталитических центров на поверхности катализатора. Значительное улучшение ситуации должно произойти при внедрении хорошо охарактеризованных катализаторов с определенным и воспроизводимым каталитическим центром (см. ниже).

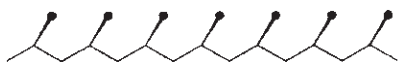
18.11.2.2. Полипропилен

Радикальная полимеризация пропилена дает масла с низкой молекулярной массой, которые состоят из высокоразветвленных, стерически неоднородных строительных блоков. Первое применение катализаторов Циглера для полимеризации пропилена и изучение зависимости между стереохимией и механическими свойствами полимеров было выполнено Наттой (*Natta, 1955*):



Этот полипропилен, получаемый в ходе процесса низкого давления, обладает выдающимися механическими свойствами, такими как высокая плотность, твердость и эластичность в результате регулярного **изотактического** строения.

В случае полимеризации пропилена, а также других α -олефинов важными факторами являются не только распределение молекулярных масс и степень разветвления, но и **тактичность**:



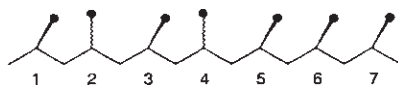
изотактический (все атомы С имеют одну и ту же конфигурацию), **ИПП**



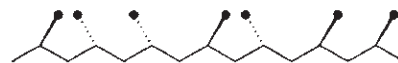
синдиотактический (регулярное альтернирование конфигурации), **СПП**



стереоблочный (альтернирование изотактических блоков размером C_{4-100} с блоками с другой конфигурацией), **СтПП**



гемиизотактические стереоцентры (1,3,5,7... изотактические) (2,4,6,8...атактические), **ГиПП**

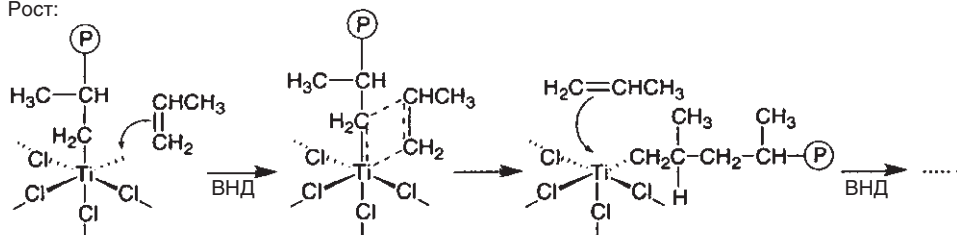


атактический (нерегулярное статистическое изменение конфигурации), **АПП**

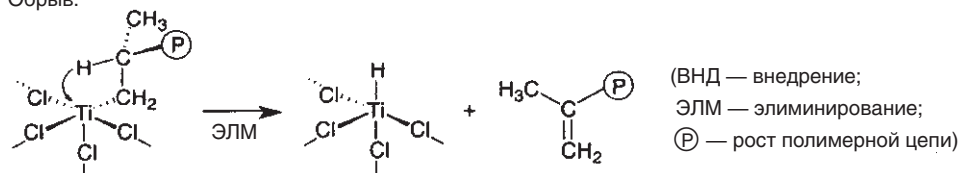
Как и ожидалось, стереоизомеры различаются по своим физическим свойствам и вследствие этого по своему применению. К примеру, изотактические и синдиотактические полипропилены обычно кристаллические вследствие своей спиралевидной структуры, тогда как атактический полипропилен аморфен.

Почему полипропилен, получаемый в ходе процесса Циглера–Натты, является изотактическим? Изучение механизма полимеризации Циглера–Натты является трудной задачей из-за гетерогенной природы самого катализа. Свободное координационное место, расположенное в *цис*-положении относительно связи Ti–C, рассматривается как важнейшее для процесса; связь Ti–C — это часть алкилированного на поверхности β -TiCl₃ (стартовая точка) или растущей цепи ИПП. Это предположение лежит в основе механизма **Армана–Косси** (Cossee, 1964):

Рост:



Обрыв:

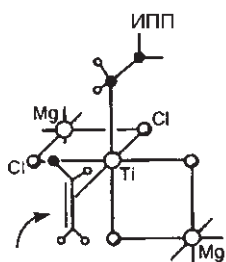


(ВНД — внедрение;
ЭЛМ — элиминирование;
P — рост полимерной цепи)

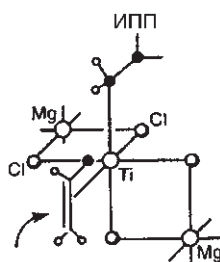
Последовательность внедрений со связыванием по типу «голова к хвосту» приводит к росту цепи, а β -гидридное элиминирование вызывает обрыв цепи. Образование изотактического полипропилена (ИПП) показывает, что каталитически активный центр может различать две прохиральные стороны пропена (т. е. он сам является хиральным), при этом активный центр сохраняет свою конфигурацию после каждой стадии внедрения. Такой результат невозможен, если принять данное выше представление о каталитическом центре, поэтому его поведение, очевидно, является более сложным. Огромное увеличение в активности и селективности, получающееся в результате нанесения катализатора Циглера–Натты на подложку из $MgCl_2$ или при добавлении оснований Льюиса, также следует учесть при описании механизма.

До настоящего времени не существует детального описания каталитически активного центра для классического катализатора полимеризации Циглера–Натты. Даже участие интермедиата $(\eta^2\text{-олефин})Ti(\text{алкил})$ никогда не было установлено экспериментально. Поэтому в настоящее время для моделирования каталитического процесса привлекаются квантовохимические расчеты; см., например, *Corradini*, 1998. В этой работе учитывается предположение Брукхарта (*Brookhart*, 1983) о том, что агостическое взаимодействие $C_\alpha-H \rightarrow Ti$ может стимулировать стереоспецифическую фиксацию полимерной цепи и реорганизацию связи в ходе стадии внедрения.

Упрощенная картина, которая дает некоторое представление о причине стереоселективности при росте цепи, включает в себя алкил-титановый фрагмент в октаэдрическом окружении на поверхности кристалла $MgCl_2$. Титановый центр является хиральным и таким образом осуществляет энантиофациальную дифференциацию при координации с пропеном, вследствие этого строительные блоки вводятся стереоселективно в полимерную цепь, что и приводит к изотактичности (ср. *Sobota*, 2001):



благоприятная координация

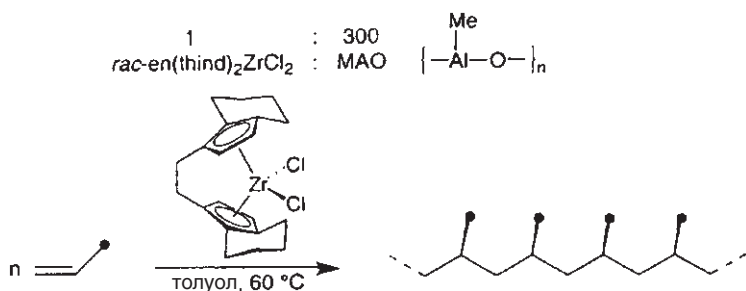


неблагоприятная координация

Такие упрощенные картины, однако, маскируют тот факт, что в реальности классическая полимеризация Циглера–Натты протекает на **«многоцентровых»** катализаторах.

Интенсивные исследования «одноцентровых» катализаторов, которые проводятся в настоящее время, объясняются наблюдением Натты (*Natta*, 1957), согласно которому система Cr_2TiCl_2/Et_2AlCl промотирует полимеризацию этилена в гомогенных условиях. Однако активность системы невелика, а α -алкены и вовсе не полимеризуются. Такая полимеризация стала возможной только при применении Каминским (*Kaminsky*, 1980) высокоактивного **сокатализатора метилалюмоксана (MAO)**. Это соединение нерегулярной структуры возникает в результате

частичного гидролиза AlMe_3 (с. 510). Потенциал MAO был уже показан в полимеризации этилена, поскольку можно получить до 500 кг полиэтилена на 1 моль Zr в час при использовании системы $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$. Это в огромной степени превосходит результаты, полученные в обычных условиях полимеризации Циглера—Натты. Наоборот, при полимеризации α -алкенов наблюдалась лишь умеренная активность, при этом выделенный продукт был атактическим. Изотактический полипропилен был получен Эвеном (Ewen, 1984) при использовании $\text{Cp}_2\text{TiPh}_2/\text{MAO}$ при -30°C и Бринтцингером (Brintzinger, 1985) при использовании хирального производного *ansa*-цирконоцена:

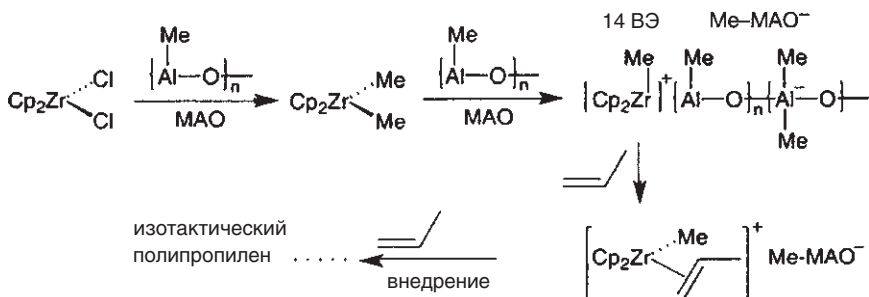


До 43 000 кг полипропилена на моль цирконоцена можно получить в час в присутствии катализатора $\text{rac}(\text{en})(\text{thind})_2\text{Zr}/\text{MAO}$ ($\text{en} = \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{thind} = 4,5,6,7$ -тетрагидро-1-инденил) при концентрации Zr $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Для усредненной молекулярной массы 50 000 это соответствует периоду роста 3,8 с для макромолекулы. Полученный таким образом полиэтилен имеет очень узкое распределение по молекулярным массам. Впечатляющая активность и стереоселективность этой системы требуют объяснений с точки зрения механизма.

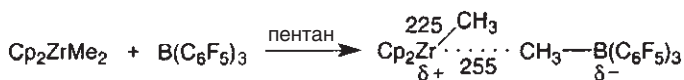
Важными являются следующие факторы:

- функции и дозировка MAO;
- *ansa*-структура катализатора;
- хиральная природа металлоцена.

Предсказуемое течение реакции основывается на механизме Арлмана—Косси, при этом координация олефина, а также миграция и внедрение олефина в связь Zr—C рассматриваются как основные стадии. MAO выполняет три функции — метилирующего агента, кислотного льюисовского акцептора карбанионов и противоиона цирконоценовому катиону. Причина необходимости большого избытка MAO (Zr/Al от 1:200 до 1:10 000!) в настоящий момент еще не выяснена, но, возможно, такой избыток нужен для сдвига равновесия.



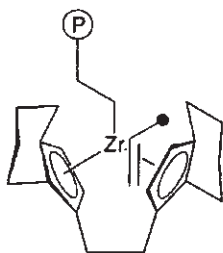
Большой анион $[\text{Me}-\text{MAO}]^-$ с низкой плотностью заряда и $[\text{Cr}_2\text{ZrMe}]^+$, возможно, образуют контактную ионную пару со слабыми взаимодействиями, из которой анион может быть легко замещен даже α -алкеном. Это и инициирует каталитический цикл. Кстати, ЯМП ^{13}C и ЯМР ^{91}Zr также подтверждают частичный катионный характер $[\text{Cr}_2\text{ZrMe}]^+$. Для того, чтобы подтвердить вышеприведенный механизм и также разработать высокоактивные металлоценовые катализаторы, были предприняты попытки синтеза солей $[\text{Cr}_2\text{ZrMe}]^+\text{A}^-$ с анионами с очень низкой основностью. Примером является замещение MAO сильной кислотой Льюиса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.



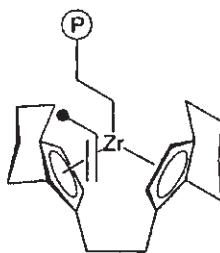
Комплекс «катионного типа» (Marks, 1991) напоминает алюмоксановые аналоги по своей каталитической активности, но в отличие от последних был структурно охарактеризован и надежно определен как **одноцентровый** катализатор. Особенность одноцентрового катализатора (или катализатора с активными центрами монотипа) состоит в том, что он может быть заданным образом изменен, чтобы затем можно было определять зависимость структура–активность.

Особым примером является катализатор $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2$ (симметрия C_2), который после активации его MAO катализирует образование изотактического полипропилена. Комплекс Cr_2ZrCl_2 (симметрия C_{2v}) в сходных условиях наоборот дает атактические продукты. Очевидно, что в случае классической полимеризации α -алкенов на катализаторе Циглера–Натты хиральность катализатора приводит к стереоспецифическому внедрению молекулы пропена в растущую цепь. Это логично, если принять следующую картину протекания реакции.

Во-первых, следует отметить, что хиральное пространство вокруг атома Zr ответственно за энантиофациальную дифференциацию относительно прохирального пропена:

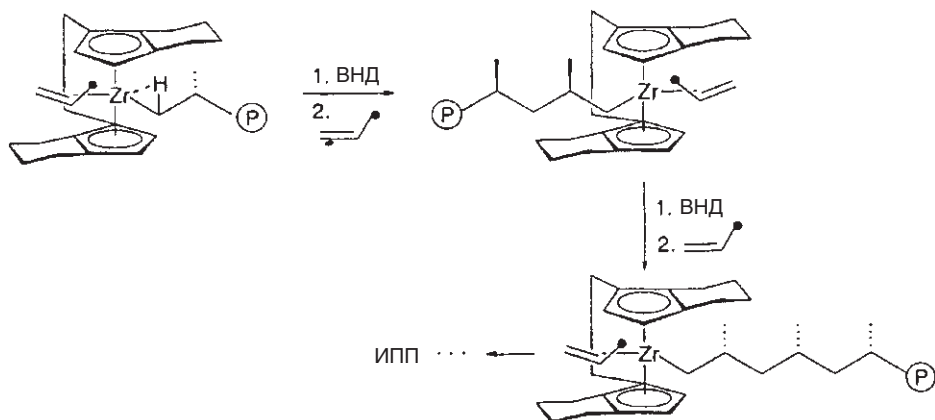


диастереомер: благоприятная координация



неблагоприятная координация

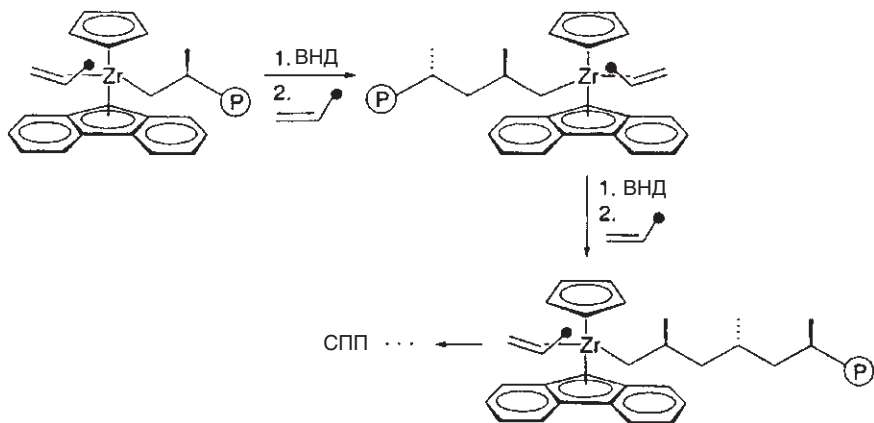
В соответствии с миграционным характером внедрения растущая цепь перемещается к противоположной стороне координационной сферы Zr и таким образом освобождает координационное место идентичной конфигурации. Многократное повторение этих процессов («механизм стеклоочистки») приводит к стереорегулярному внедрению мономеров пропена и, следовательно, к изотактическому продукту:



Межкольцевая мостиковая связь (интераннулярное мостиковое связывание) закрепляет *транс*-конфигурацию сэндвичевого комплекса и таким образом его хиральность. Кроме того, это увеличивает угол наклона лигандов (в комплексе) в месте атаки, что облегчает координацию α -алкена. Возможно, что агостическое взаимодействие $\text{CH}_\alpha \cdots \text{Zr}$, показанное на рисунке, также вносит свой вклад в стереоспецифичность полимеризации.

Прекаatalизаторы *анса*-цирконоценового типа могут быть модифицированы различными путями. Например, замена фрагмента $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ на интераннулярный (мостиковый) фрагмент $-\text{SiMe}_2-$ еще более увеличивает угол наклона сэндвичевой структуры с одновременным увеличением жесткости молекулярного остова. Это приводит к увеличению степени полимеризации и изотактичности. Замена тетрагидроинденильного фрагмента на замещенный по периферии инденильный лиганд, как было показано, также может быть полезна (*Spaleck*, 1994).

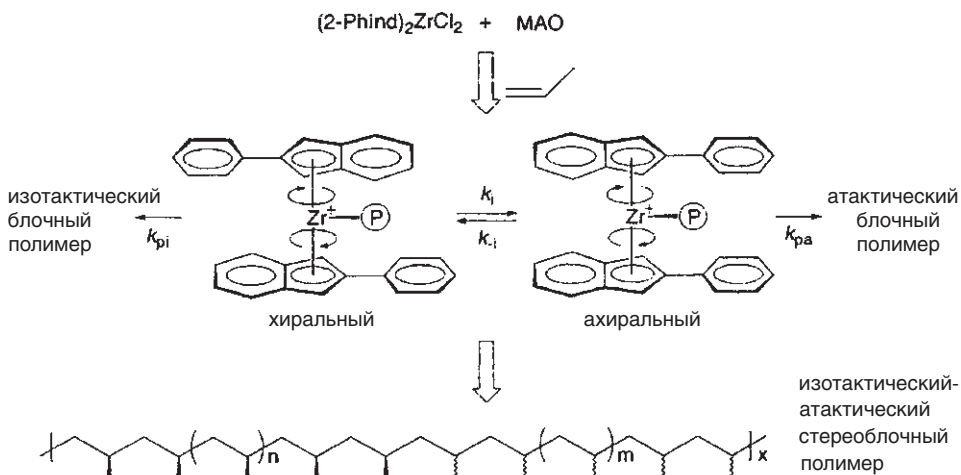
Тогда как две координационные полусферы («левая» и «правая») имеющие симметрию C_2 комплекса $(\text{en})(\text{thind})_2\text{ZrCl}_2$ обладают идентичной локальной хиральностью, в производных с C_s -симметрией хиральности противоположны вследствие имеющейся вертикальной зеркальной плоскости. Последовательность внедрений молекул пропена согласно так называемому «механизму стеклоочистки» должна в дальнейшем привести к полимерной цепи с альтернирующими конфигурациями при третичном атоме углерода. Действительно, Эвен (*Ewen*, 1988) получил синдиотактический полипропилен СПП при использовании прекаatalизатора с C_s -симметрией $(\eta^5\text{-флуоренил})\text{CpZrCl}_2$:



Следует отметить, что обмен мест локализации полимерной цепи является абсолютно необходимым условием для синдиотактической полимеризации в отличие от изотактической полимеризации.

Синдиотактический полипропилен (СПП) более прозрачен и пластичен, чем изотактический полипропилен, но менее прочен и тверд. Эти свойства делают синдиотактический полипропилен идеальным для производства пленок.

В наибольшем количестве производится термопластичный полипропилен. Однако могут возникнуть еще многие новые области применения, если полипропилену удастся придать эластомерные свойства. Как было показано, одnocетровые катализаторы на основе металлоценов могут быть весьма перспективны для этих целей. Представляет интерес работа, сделанная Вэймаусом (Waymouth, 1995), который показал, что конформационная подвижность некоторых производных цирконоценов может быть использована для получения стереоблочных полипропиленов.



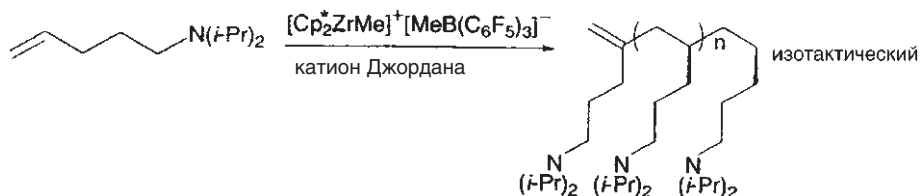
Изотактические блоки образуются вокруг хирального катализатора, тогда как атактические блоки образуются на ахиральном катализаторе, при этом стереоконтроль изменяется со скоростью k_i . Две изомерные формы прекализатора $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ (где PhInd — фенилинден) имеют практически одинаковые энергии (они совместно существуют в кристалле), и, следовательно, в вышеприведенном равновесии доля конформеров должна быть практически одинаковой. Это приводит к блокам сравнимых размеров, а величины m и n и отношение m/n контролируются давлением пропилена, температурой и заполняющими объем группами R. Тогда как изотактическая составляющая полимера ответственна за термопластические (кристаллические) свойства, атактическая доля отвечает за эластичные (каучукоподобные) свойства, т.е. цель индуцированного катализатором контроля свойств материала достигается. Введение этих достижений в **техническую практику** — это уже другая история: после пионерного исследования Натты в 1957 г. первое промышленное получение ЛПЭНП в условиях катализа металлоценом было осуществлено только в 1991 г. (фирма Еххон). Это произошло вследствие того, что катализ металлоценами, который оптимизирован для гомогенного применения, впервые нужно было применить в варианте

предпочтительного в промышленности гетерогенного каталитического процесса. Следовательно, требуется осуществить иммобилизацию (прикрепление) катализатора на твердой подложке и в этом направлении необходимо вести дополнительную исследовательскую работу (ср. *Alt*, 1999).

18.11.2.3. Гомо- и сополимеризация; функционализированные олефины, циклоолефины и диолефины

Другой интересной в промышленном отношении задачей является **полимеризация функционализированных олефинов**. Такие полиолефины с полярными группами в боковых цепях представляют интерес в аспекте присоединения к их поверхности дополнительных молекул.

Такие мономеры, как акрилаты или виниловые эфиры, конкурируют с олефинами за свободное координационное место благодаря льюисовской основности своих гетероатомов, т. е. они действуют как каталитические яды. Этот эффект, вероятно, менее выражен для металлоценовых катализаторов по сравнению с классическими катализаторами Циглера–Натты. Поэтому Вэймаус (*Waymouth*, 1992) смог показать, что α -олефины, несущие заместители R_3SiO или $-NR_2$, подвергаются гомополимеризации в присутствии «катионных» цирконоценовых катализаторов, хотя активность катализатора при этом невысока.



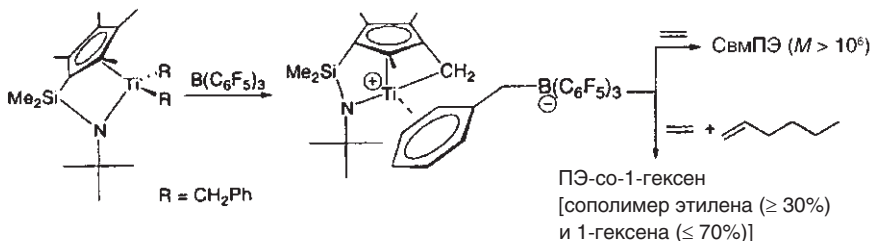
Разработка каталитических процессов для сополимеризации также инициируется практическими соображениями.

Сополимеризация этилен/пропилен, которая приводит к аморфному эластичному каучукоподобному продукту (резина марки EP), может служить наглядным примером при обсуждении некоторых особенностей процесса. Отношение внедренных мономерных компонентов контролируется специфической активностью катализатора. При одинаковом количественном отношении мономеров следует различать внедрение блоками и альтернирующее внедрение.

При сополимеризации в системе этилен/пропилен на катализаторах Циглера–Натты было обнаружено, что константы скорости внедрения значительно различаются; этилен полимеризуется существенно быстрее, чем пропилен и внедрение происходит блоками.

И наоборот, в присутствии гомогенных металлоценовых одноцентровых катализаторов скорости внедрения для этилена и α -олефинов практически равны. Это приводит к продукту, который обогащен сополимером. Кроме того, обнаруживается синергетический эффект, т. е. общая скорость сополимеризации этилена с α -олефинами превышает скорость гомополимеризации этилена. Таким образом, открываются многочисленные перспективы при разработке эффективных катализаторов.

В последнее десятилетие были разработаны полусэндвичевые комплексы типа циклопентадиенилметалламид, которые демонстрируют особенно высокую каталитическую активность в полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами:

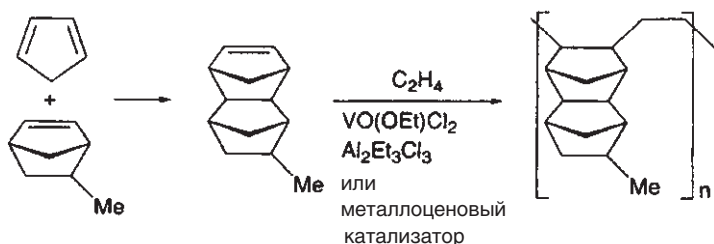


Этот пример (Marks, 1997) описывает образование полиэтилена со сверхвысокой молекулярной массой (СвмПЭ) и сополимеров этилен/1-гексен (ПЭ-со-1-гексен) с внедрением до 70% α -олефина. За катализаторами этого типа закрепился термин **катализаторы с напряженной геометрией**. Они имеют сходные с металлоценовыми катализаторами характеристики (что крайне важно, поскольку благодаря им осуществляется **координационная полимеризация**):

- **недостаток электронов:** эти соединения имеют $\Sigma \text{ВЭ} \leq 14$;
- **свободное электронное место** вблизи растущей полимерной цепи;
- **положительный заряд комплекса**, который подавляет дезактивирующую димеризацию и одновременно увеличивает тенденцию инициировать образование комплекса с алкеном;
- **стерическое напряжение**, которое блокирует деструкционные пути (например, β -элиминирование) и одновременно контролирует соотношение между гомополимеризацией и сополимеризацией.

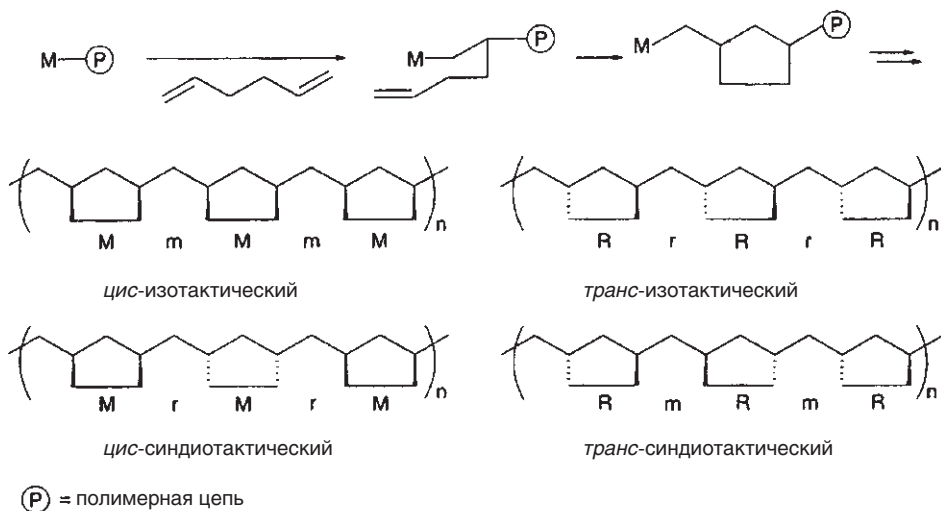
Важным **терполимером** (продукт сополимеризации трех мономеров) является синтетический этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ), который получают из этилена, пропилена и несопряженного диена, например 1,4-гексациена (несколько %). При этом в качестве катализатора используют как катализаторы Циглера–Натты на основе VOCl_3 , так и металлоцены. СКЭПТ является эластомером, структура которого характеризуется наличием боковых цепей с двойными связями $\text{C}=\text{C}$, которые могут служить для сшивания. Этот процесс для СКЭПТ похож на соответствующий процесс для натурального каучука.

Полициклоолефины могут быть получены двумя путями. Часто выбор подходящего катализатора важен для того, чтобы подавить полимеризацию реакцией метатезиса с раскрытием цикла (ПМРЦ, с. 639), которая типична для циклоолефинов. Пример сополимеризации этилена с тетрациклододеканом (Kashiwa, 1988) приведен ниже:



Этот аморфный полимер термостабилен, прозрачен и является в небольшой степени двоякопреломляющим. Он имеет большие преимущества перед полиметакрилатами и поликарбонатами, например в качестве материала для компакт-дисков CD. Используется также в производстве магнитооптических запоминающих устройств (*Nach. Chem. Tech. Lab.* 1995, 43, 822).

Другим путем для получения полициклоолефинов является полимеризация несопряженных терминальных диенов. Цирконоценовые катализаторы типа $\text{en}(\text{thind})\text{ZrX}_2/\text{MAO}$ позволяют получить полиметилен-1,3-циклопентаны со стереохимически сложной микроструктурой.



m, M — относительная *мезо*-конфигурация (между кольцами и внутри колец соответственно);
r, R — *рацемат* (между кольцами и внутри колец соответственно).

Очевидно, что меж- и внутримолекулярное внедрение алкена альтернирует. Среди продуктов только *транс*-изотактическая форма является хиральной. Действительно, оптически активные полиолефины получаются из 1,5-гексадиена в присутствии энантимерно чистых катализаторов на основе *анса*-металлоценов (*Waymouth*, 1993). В функционализированной форме эти полимеры могут быть использованы как стационарные фазы для хроматографического разделения энантимеров.

18.11.2.4. Катализаторы на основе элементов, не входящих в 4-ю группу

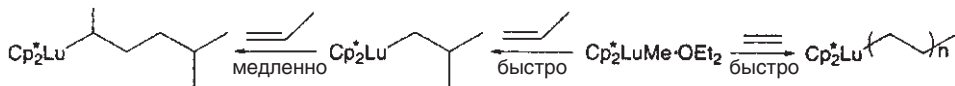
Название этого параграфа подразумевает, что катализаторы с центральными атомами Ti или Zr все еще доминируют в области полимеризации олефинов, тогда как сэндвичевые производные гафния имеют меньшее значение по экономическим и другим причинам. Поиск новых катализаторов, не на основе элементов 4-й группы, привел к включению в исследование каталитической полимеризации олефинов как «очень ранних», так и «поздних» переходных металлов. Среди первых очень интересны сэндвичевые производные лантано-

идов. Для вторых были проведены исследования с такими металлами в качестве центрального атома, как Fe, Co, Ni и Pd.

18.11.2.4.1. Катализаторы на основе сэндвичевых производных лантаноидов

Данные о том, что ионные пары типа $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+[\text{R}-\text{MAO}]^-$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) являются каталитически активными в полимеризации олефинов, поставили вопрос о том, могут ли изоэлектронные нейтральные соединения Cp_2LnR служить для тех же целей.

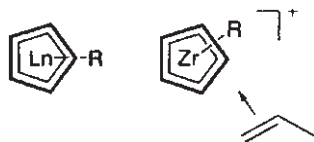
Как было обнаружено Уотсоном (Watson, 1982, 1985), комплекс Cp_2^*LuMe катализирует полимеризацию этилена, однако вызывает только однократное внедрение пропилена:



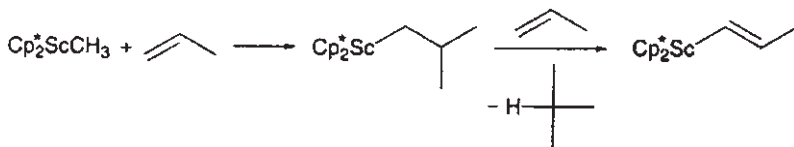
Такое пассивное поведение алкильных производных лантаноидоценов может быть объяснено с учетом нескольких указанных ниже факторов:

- Расчет по методу DFT Циглера (Ziegler, 1994) предполагает, что два изоэлектронных соединения структурно различаются:

Координация алкенов предпочтительна с катионом Cp_2ZrR^+ по электростатическим и стерическим причинам.



- В отличие от катионов Cp_2ZrR^+ нейтральные комплексы Cp_2LnR имеют тенденцию к димеризации с образованием мостиков $\mu\text{-R}$ (с. 563). В этом случае свободное координационное место, требующееся для инициирования полимеризационного механизма, блокируется. Это приводит к тому, что полимеризация стерически более затрудненных α -алкенов останавливается после однократного внедрения в связь $\text{Ln}-\text{Me}$. И наоборот, димеры с мостиковым гидридом $\text{Cp}^-\text{CpLn}(\mu\text{-H})_2\text{LnCp}^-\text{Cp}$, имеющие *анса*-структуру, катализируют, хотя и слабо, полимеризацию α -алкенов (Bercaw, 1992).
- И наконец, в случае алкильных производных лантаноидоценов метатезис σ -связи (с. 279) конкурирует с внедрением:



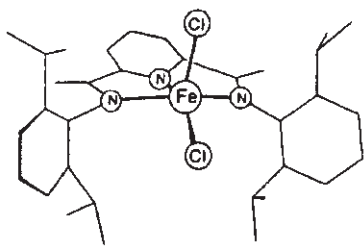
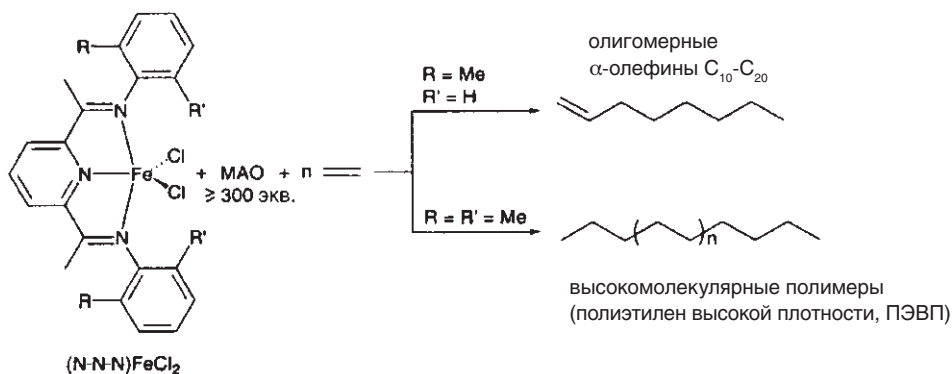
Тем не менее, ранние переходные металлы (Sc, Y, Ln) играют важную роль в связи с тем, что полимеризация этилена, катализируемая Cp_2LnMe , представляет собой модельную реакцию, которая подтверждает механизм Арлмана—

Косси. Однако эти соединения пока не нашли практического применения как катализаторы.

18.11.2.4.2. «Железный век» полимеризации олефинов

Как и в истории человечества, в исследовании каталитической полимеризации олефинов «век титанов» сменился «железным веком».

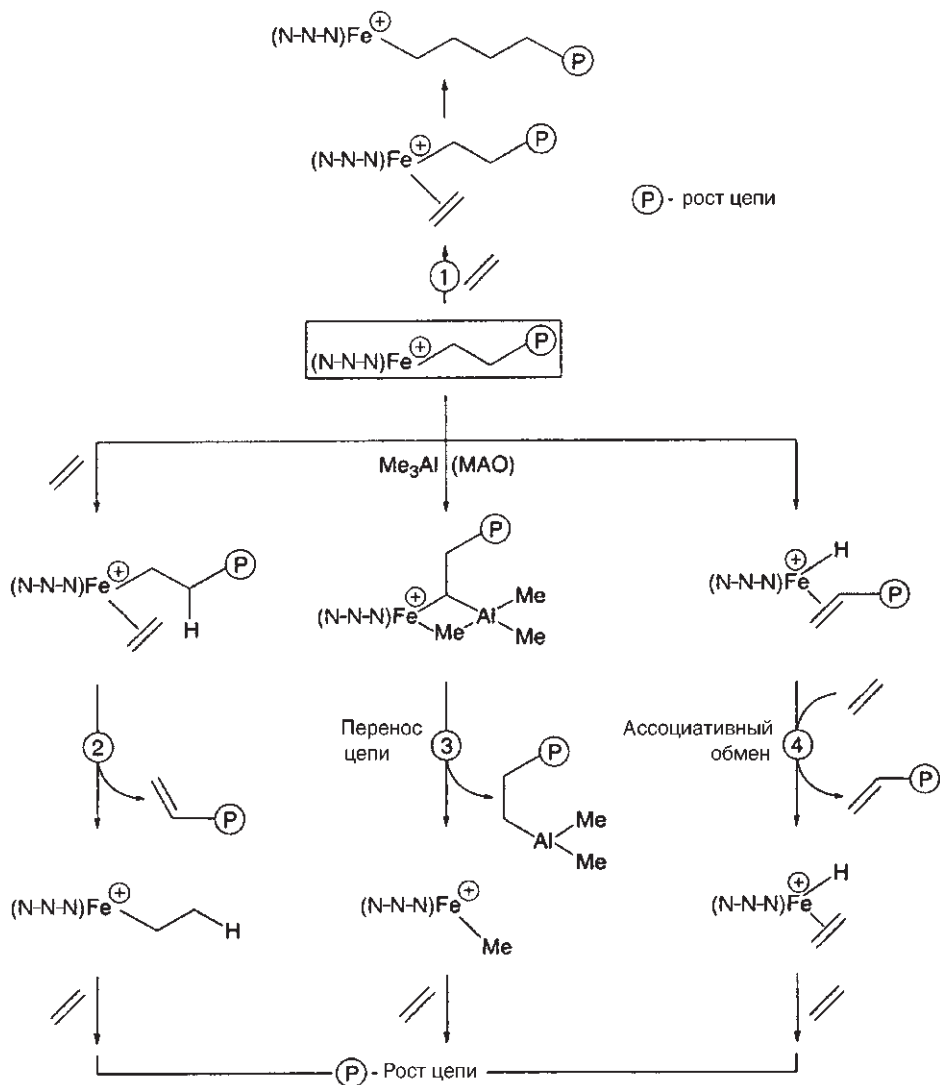
После открытия классических катализаторов Циглера–Натты, основанных на системе $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$, прошло почти столетие до того, как Брукхарт (*Brookhart*, 1998) и Гибсон (*Gibson*, 1998) обнаружили координационные соединения железа, которые по каталитической активности соперничали с системой Циглера–Натты. Эти новые катализаторы содержат производные 2,6-бис(имино)пиридина в качестве тридентатного лиганда N-N-N:



Из структуры прекатализатора $(\text{N-N-N})\text{FeCl}_2$ ($\text{R} = \text{R}' = i\text{-Pr}$) следует, что каталитически активное соединение $(\text{N-N-N})\text{FeMe}^+$, которое образуется в присутствии MAO, соответствует критериям хорошего катализатора для координационной полимеризации, приведенным на с. 659.

Активность системы $(\text{N-N-N})\text{FeCl}_2/\text{MAO}$ сравнима с активностью наиболее мощных катализаторов Циглера–Натты. Как показано на схеме, заместители в 2,6-бис(имино)пиридиновом лиганде влияют на течение полимеризации, а легкость в получении и функционализации лиганда стимулирует их практическое применение.

Степень полимеризации зависит от конкуренции между ростом цепи ① и обрывом цепи ②–④ (см. схему на с. 663), причем особенности реакции обрыва цепи могут быть определены путем анализа концевых групп в продукте. Изменения условий реакции обрыва цепи (*Gibson*, 1999), т. е. реакции, которая может играть роль в других индуцированных MAO полимеризациях, приводят к соединениям, которые могут в свою очередь начинать новые цепи:



Поскольку легкость, с которой осуществляются стадии ①—④, действительно зависит от стерических условий, создаваемых в объеме, в котором происходит координирование, то изменение арильных групп в катализаторе может направить полимеризацию в сторону образования длинноцепочечных полиэтиленовых молекул или, наоборот, в сторону множества короткоцепочечных α -олефинов. На стадии ② имеет место β -гидридный перенос от растущей цепи к координированному этилену, на стадии ③ осуществляется перенос растущей цепи к Me_2Al и метильной группы к центральному атому железа.

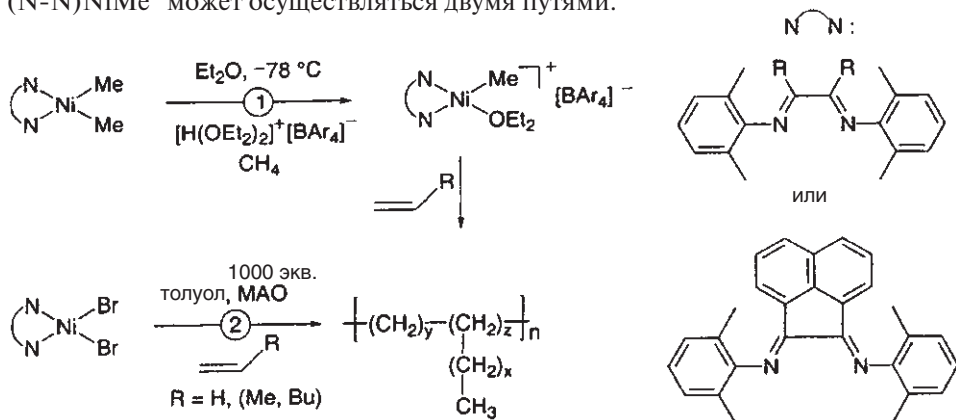
В общем случае длина цепи контролируется соотношением скоростей переноса цепи и роста цепи. Ширина молекулярно-массового распределения (ММР) описывается соотношением \bar{M}_w/\bar{M}_n (где \bar{M}_n — среднemasовая молекулярная масса и \bar{M}_n — среднечисловая молекулярная масса). От-

клонение этого соотношения от 1 является мерой неоднородности (полидисперсности) полимера. Наоборот, если $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1$, то это указывает на то, что обрыв цепи не конкурирует в значительной степени с ростом цепи.

Фундамент этой актуальной работы с комплексами железа был заложен несколько лет назад исследованием соответствующих **катализаторов, содержащих Ni**. В действительности, никель является переходным металлом, который лежит в «самом сердце» каталитических процессов полимеризации алкенов и недаром «никелевый эффект» (с. 651), который наблюдался в лаборатории Циглера, открыл возможность для систематического исследования переходных металлов в качестве составляющих гомогенных катализаторов.

Другим важным шагом было применение никелевых катализаторов в SHOP-процессе (с. 636). Можно ли приготовить никелевый катализатор, который катализировал бы образование **длинноцепочечных** полиолефиновых цепей?

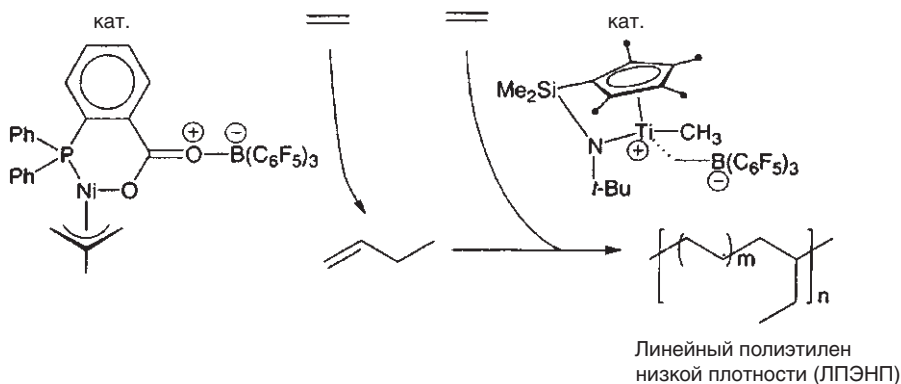
Такая цель была достигнута Брукхартом (*Brookhart*, 1995) при использовании стерически затрудненных, замещенных дииминовых комплексов никеля и палладия. Образование каталитически активного алкилникелевого катиона (N-N)NiMe⁺ может осуществляться двумя путями:



Аморфный полиэтилен, получающийся в процессе ①, характеризуется чрезвычайно высоким разветвлением. И наоборот, процесс ② характеризуется высокой степенью линейности или умеренным разветвлением полиэтилена. Степень разветвленности контролируется температурой, давлением этилена и заместителями в дииминовом лиганде. Каталитическая активность сравнима с активностью металлоценов.

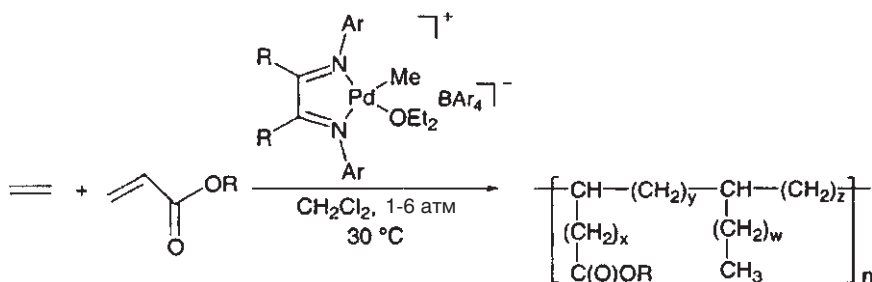
Очевидно, что образование высокополимерных продуктов на никелевом катализаторе может быть объяснено наличием объемистых групп 2,6- $\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3$, поскольку в отсутствие 2,6-замещения в арильном остатке на катализаторе образуются только α -олефины с длиной цепи $\text{C}_4\text{--C}_{26}$.

Другой катализатор на основе соединения никеля, описанный Базаном (*Bazan*, 2000), при 0 °C катализирует только полимеризацию этилена. Однако этот катализатор был изобретательно применен **в комбинации** с катализатором, содержащим Ti и имеющим затрудненную геометрию, для целевого производства сополимера поли(этилен-*co*-1-бутен), при этом расходуется только один мономер, а именно этилен:



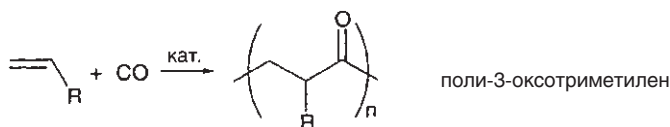
В этом случае два катализатора работают **в тандеме** в одной и той же среде над *одним* субстратом с образованием *единственного* продукта ЛПЭНП (линейный полиэтилен низкой плотности). При низких температурах возникают только этильные разветвления, их число линейно коррелирует с отношением Ni/Ti. Возрастание температуры приводит к большему внедрению бутильных боковых цепей.

Все еще остается проблемой координационная полимеризация винильных мономеров, которые несут полярные группы, поскольку в общем случае они блокируют оксофильные центры активного соединения LnMR^+ (M — ранний ПМ) или в лучшем случае подвергаются димеризации или олигомеризации (поздний ПМ). Недавно было показано (*Brookhart, 1998*), что перспективными в решении этой проблемы являются палладиевые комплексы:



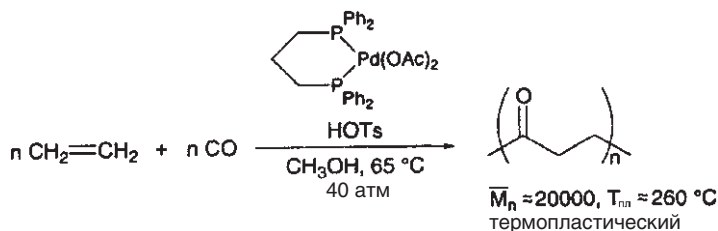
Аморфные сильно разветвленные продукты несут эфирные группы акрилатных мономеров, в основном на концах боковых цепей. Как и ожидалось, выход реакции сополимеризации уменьшается с увеличением количества акрилового компонента в смеси субстратов. Тем не менее, этот процесс представляет собой первый пример координационной полимеризации акрилата или винилацетата. Ранее для осуществления такого синтеза можно было надеяться только на радикальные процессы при высоком давлении.

После длительных дискуссий, касающихся гомополимеризации этилена, и вследствие того, что гомополимеризация монооксида углерода невозможна, оставался вопрос об осуществимости **сополимеризации** $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}$. История вопроса начинается с работы Реппе (*Repppe, 1952*), который получил поликетоны $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_x$ (кроме других продуктов) из CO и C_2H_4 в присутствии $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$.

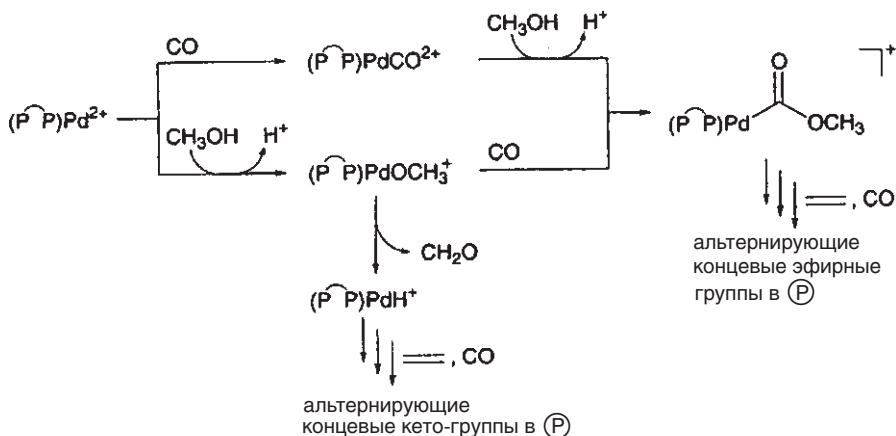


В последующие десятилетия не было недостатка в попытках разработать для этой реакции практический каталитический процесс, поскольку из-за дешевизны исходных материалов такие поликетоны имеют огромное потенциальное значение; привлекают также их необычные свойства и возможность многочисленных химических модификаций. Недостатками является нежелательное сшивание при термической обработке, а также чувствительность к воздействию УФ-излучения из-за наличия карбонильных групп в основной цепи.

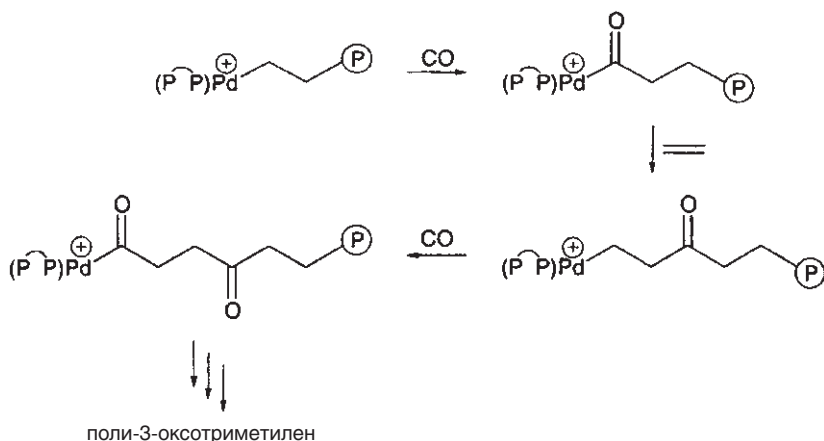
В промышленности используется весьма эффективная, катализируемая палладием сополимеризация алкенов и CO (Carilon[®], фирма Shell), разработанная Дрентом (Drent, 1996):



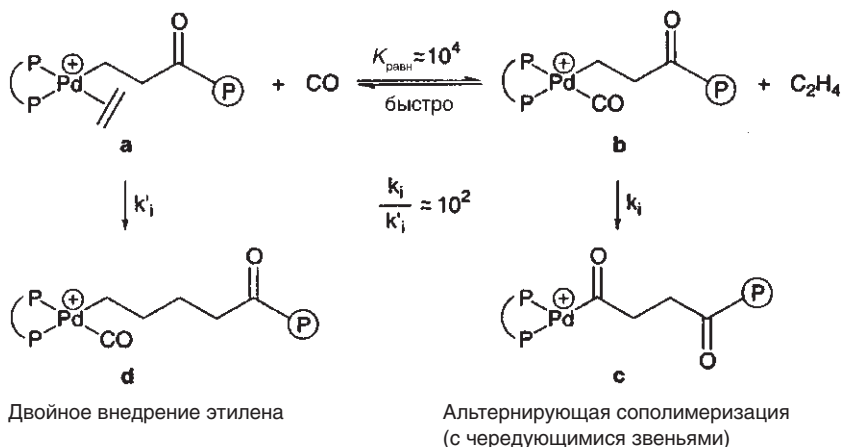
В качестве сокатализатора в апротонной среде необходим MAO. Практически внедрение CO и C₂H₄ происходит *попеременно*. Наблюдается возникновение примерно в равных количествах концевых эфирных (–COOCH₃) и кето (–COCH₂CH₃) групп, что дает некоторое понимание механизмов реакций инициирования и обрыва цепи. Считается, что каталитически активным соединением является плоскоквадратный катион (P-P)Pd[Ⓟ] (Ⓟ — полимерная цепь). Четвертое координационное место занято противоионом OTs[–], молекулой растворителя, карбонильной группой цепи или одной из мономерных молекул. На начальном этапе должна возникнуть структура, способная к внедрению этилена, последующие реакции представлены на схеме:



Цепь $\textcircled{\text{P}}$ растет за счет альтернирующих стадий внедрения:

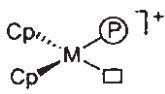
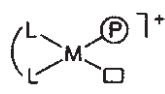


Строго альтернирующий характер (чередующиеся звенья) внедрения CO и C_2H_4 требует объяснений. Двойное внедрение CO, т. е. внедрение CO в связь Pd–ацил должно протекать с большой затратой энергии, поэтому его можно игнорировать. И наоборот, полное отсутствие двойного внедрения этилена является удивительным, поскольку внедрение C_2H_4 в связь Pd–алкил явно экзотермично ($\Delta H = 90$ кДж/моль). Количественное изучение механизма Брукхартом (Brookhart, 2000) позволяет предложить следующие кинетические параметры:

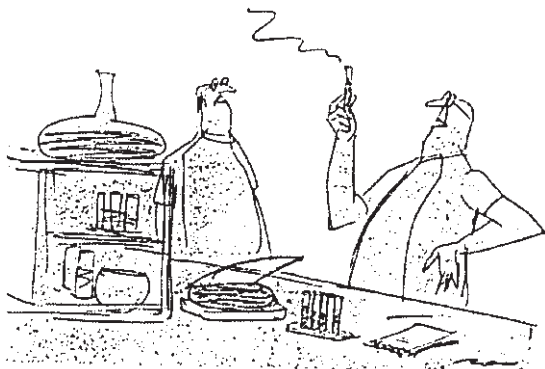


Соответственно двойное внедрение этилена невозможно из-за того, что соответствующий комплекс **a** быстро превращается в карбонильный комплекс **b** путем ассоциативного обмена вследствие высокого сродства Pd^{2+} к CO. Равновесное состояние ($K_{\text{равн}}$) и величины констант скоростей внедрения (k' в сравнении с k) обеспечивают протекание процесса только по одному пути **a** → **b** → **c**, а ошибки типа **a** → **d** практически отсутствуют. Из вышеприведенных данных можно заключить, что на 10^5 внедрений CO в связь Pd–алкил происходит только одна «ошибка» в форме двойного внедрения этилена в связь Pd–алкил.

В заключение вновь привлечем внимание к работе Дрента (*Drent, 1996*), чтобы продемонстрировать теперь уже практически полуклассическую схему для будущего развития катализа, основанного на ранних переходных металлах:

	«ранний» ПМ	«поздний» ПМ
Центральный атом металла	Ti ^{IV} , Zr ^{IV} , Hf ^{IV} , Ln ^{III}	Fe ^{II} , Ni ^{II} , Pd ^{II}
Лиганд в прекатализаторе	Cr ⁻ , X ⁻	дифосфин, диимин, X ⁻
Противоанион	некоординирующий	слабокоординирующий или некоординирующий
Координационная геометрия	псевдотетраэдрическая	в основном плоскоквадратная
Активный фрагмент		
Толерантность к функциональным группам в мономере	отсутствует	есть

Хотя имеется много сходного между этими двумя классами металлов, есть также и различия. Так, активные фрагменты в случае поздних переходных металлов являются значительно менее электрофильными, чем соответствующие фрагменты в случае ранних переходных металлов, и поэтому они толерантны в большей степени к функциональным группам. С другой стороны, плоскоквадратные комплексы поздних переходных металлов требуют наличия вспомогательных лигандов, чтобы обеспечить *цис*-расположение основной цепи и входящей группы. Это требование является несущественным для тетраэдрических комплексов. Однако самое большое различие состоит в интенсивности исследовательской работы по этим двум направлениям. Поэтому дальнейшего прогресса можно ожидать при осуществлении полимеризации олефинов в присутствии катализаторов на основе поздних переходных металлов.



«Возможно, это не является значительным прорывом в науке, но куда более ценно, чем отсутствие какого-либо прогресса».

Приложение

А-1. Окислительно-восстановительные реагенты в элементоорганической химии

Препаративные окислительно-восстановительные процессы в металлоорганической химии можно проводить как с помощью электрохимии, так и с использованием окислителей или восстановителей. Сравнительная оценка этих подходов и данные об электрохимических потенциалах реагентов, подходящих для практического использования, даны в обзоре Коннели и Гейгера (*Connelly, Geiger, 1996*).

Преимущества химических окислительно-восстановительных реагентов:

- Отсутствие электролита, который может вызвать проблемы при выделении продукта, полученного в результате электрохимической реакции.
- Большой выбор растворителей, поскольку растворимость фонового электролита не является важным условием. В частности, окислительно-восстановительные процессы могут быть осуществлены в неполярной среде.
- Быстрая реакция, что является положительным фактором при выделении неустойчивых продуктов.

Недостатки окислительно-восстановительных реагентов:

- Химические окислительно-восстановительные процессы не могут быть так тонко отрегулированы, как электрохимические процессы. Это ограничивает селективность реакций окисления—восстановления.
- Химические окислительно-восстановительные реагенты кроме собственной им способности к внешнесферному электронному переносу могут также иметь координирующие свойства (например, такой «небезвредный» редокс-реагент, как NO^+), что приводит к образованию нежелательных побочных продуктов.
- Соединение, получающееся в результате реакции из химического окислительно-восстановительного реагента, может усложнить выделение и спектральное определение целевого соединения.

Согласно рекомендациям ИЮПАК восстановительные потенциалы E° ($\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$) в следующих таблицах приведены относительно пары феррициний-катион/ферроцен $\text{Fc}^{+/0}$ ($T = 298 \text{ K}$). Ниже дана связь с насыщенным каломельным электродом НКЭ, который является электродом сравнения:

Растворитель [NBu ₄][PF ₆]	MeNO ₂	Пропилен- карбонат	MeCN	DMF	CH ₂ Cl ₂	Ацетон	Эфиры гликоля	THF
$E^\circ(\text{Fc}^{+/0})$, В отн. НКЭ	0.35	0.38	0.40	0.45	0.46	0.48	0.51	0.56

Потенциал НКЭ относительно стандартного водородного электрода имеет значение +0,241 В.

Для практической работы полезна следующая классификация окислительно-восстановительной силы реагентов:

E° , В	Окислитель		Восстановитель	
	отн. $\text{Fc}^{+/0}$	Отн. НКЭ	Отн. $\text{Fc}^{+/0}$	отн. НКЭ
Очень сильный	> 0.8	> 1.2	< -2.5	< -2.1
Сильный	от 0.8 до 0.2	от 1.2 до 0.6	от -1.5 до -2.5	от -1.1 до -2.1
Средний	от 0.2 до -0.5	от 0.6 до -0.1	от -0.5 до -1.5	от -0.1 до -1.1
Слабый	< -0.5	< -0.1	> -0.5	> -0.1

Кроме применения в стехиометрических количествах добавление окислительно-восстановительных реагентов в следовых количествах позволяет запустить каталитические процессы, обусловленные переносом электрона. При этом набор редокс-потенциалов помогает выбрать подходящий инициатор.

Данные в приводимых таблицах относятся к обратимым редокс-парам. Окислительные и восстановительные агенты, приводящие к необратимым реакциям, также могут быть использованы для препаративных целей. Однако, поскольку уравнение Нернста в этих случаях не работает, количественные оценки положения равновесия невозможны и положение пика цикловольтамметрической волны служит только полезным качественным параметром. Примером является необратимое (из-за выделения N_2) окисление диазониевой солью.

Приведенные здесь редокс-потенциалы попадают в условный диапазон $-3,00 \text{ В} < E^\circ < 1,5 \text{ В}$ относительно НКЭ. Изучение редокс-процессов вне этого диапазона требует наличия платинового ультрамикрореэлектрода и сложного подбора системы фоновый электролит/растворитель. Система $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]/\text{THF}$ подходит для экстремальной катодной области ($E = -3,5 \text{ В}$ и ниже), тогда как для экстремальных анодных значений (вплоть до $E = 4,5 \text{ В}$) хорошо работает комбинация $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{AsF}_6]/\text{SO}_2(\text{ж})$ (*Bard*, 1993).

Окислитель ^a	Растворитель	E° , В (отн. $\text{Fe}^{+/0}$)
$[\text{N}(2,4,6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3]^+$	MeCN	1.36
Ce(IV)	HClO_4	1.30
	H_2O	0.88
$[\text{N}(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3]^+$	MeCN	1.14
$[\text{WCl}_6]$	CH_2Cl_2	~1.1
$[\text{NO}]^+$	CH_2Cl_2	1.00
$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{3+}$	MeCN	0.87
$[\text{NO}]^+$	MeCN	0.87
$[\text{thianthrene}]^+$	MeCN	0.86
$[\text{N}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3]^+$	CH_2Cl_2	0.70
	MeCN	0.67
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$	MeCN	0.66
Ag^+	CH_2Cl_2	0.65
$[\text{Mo}(\text{tfd})_3]$	MeCN	0.55
$\text{IrCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$	MeCN	~0.5
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ac})_2\text{Fe}]^+$	CH_2Cl_2	0.49
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$	MeCN	0.40
Ag^+	THF	0.41
$[\text{Ni}(\text{tfd})_2]$	CH_2Cl_2	0.33
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	H_2O	0.31
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Ac})\text{CpFe}]^+$	CH_2Cl_2	0.27
Ag^+	Ацетон	0.18
Cl_2	MeCN	0.18

Окислитель ^a	Растворитель	E° , В (отн. $\text{Fe}^{+/0}$)
DDQ	MeCN	0.13
Br_2	MeCN	0.07
$[\text{4-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+$	Сульфолан	~ 0.05
Ag^+	MeCN	0.04
$[\text{C}_3\{\text{C}(\text{CN})_2\}_3]^-$	MeCN	0.03–0.06
$[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$		0.0
$[\text{4-FC}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+$	MeCN	–0.07
$[\text{Ph}_3\text{C}]^+$	MeCN	–0.11
I_2	MeCN	–0.14
TCNE	MeCN	–0.27
TCNQ	MeCN	–0.30
$[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+$	MeCN	–0.48
	CH_2Cl_2	–0.55
$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$	MeCN	–0.65

^a Часто используются: Ag^+ , NO^+ , Cp_2Fe^+ .

Обозначения

DDQ	2,3-дихлор-5,6-дицианохинон
OTf	трифторметансульфонат
phen	o-фенантролин
TCNE	тетрацианэтилен
TCNQ	тетрацианхинодиметан
tfd	бис(трифторметил)этилендитиолат
thianthrene	дифенилендисульфид

Восстановитель ^a	Растворитель	E° , В (отн. $\text{Fe}^{+/0}$)
$[\text{C}_{10}\text{H}_8]^-$	THF	–3.10
	DME	–3.05
	DMF	–2.95
Na	THF, DME	–3.04
Li	NH_3 (ж)	–2.64
Li(Hg)	H_2O	–2.60
K	NH_3 (ж)	–2.38
Na(Hg)	неводный	–2.36
[антрацен] [–]	DME	–2.47
$[\text{Cp}^*(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Fe}]$	DMF	–2.30
Na	NH_3 (ж)	–2.25
[бензофенон] [–]	THF	–2.30
	DMF	–2.17
[аценафтилен] [–]	THF	–2.26
	DME	–2.17
$[\text{Cp}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Fe}]$	DME	–2.09
$[\text{Cp}^*_2\text{Co}]$	CH_2Cl_2	–1.94
	MeCN	–1.91
$[(\text{CO})_2\text{CpFe}]^-$	THF, MeCN	~ -1.8 (необратимо)
$[\text{Cp}_2\text{Co}]$	CH_2Cl_2	–1.33
	DME	–1.31
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]$	CH_2Cl_2	–1.15
$[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]$	CH_2Cl_2	–0.59
	MeCN	–0.48
Гидразин	DMSO	–0.41
$[\text{Cp}_2\text{Fe}]$		0.0
NEt_3	MeCN	~ 0.47

^a Часто используются: Na/Hg , $\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8^-$, Cp_2Co , Cp^*_2Co .

А-2. Номенклатура металлоорганических соединений

Особенности строения и химической связи в металлоорганических соединениях вызвало необходимость развития новых номенклатурных правил. В настоящий момент металлоорганическая номенклатура является предметом постоянных изменений. Кроме того, в ряде случаев используются и альтернативные обозначения. Даже ИЮПАК не приписывает единственное имя каждому конкретному соединению. Поэтому в настоящей книге не может быть проведено исчерпывающее рассмотрение номенклатуры; скорее, используемые подходы будут проиллюстрированы несколькими примерами.

Простые **бинарные** (двухкомпонентные) и **тернарные** (трехкомпонентные) металлоорганические молекулы, в которых доминирует **σ -взаимодействие М–С**, могут быть названы двумя способами. В *аддитивной*, или *соединительной*, номенклатуре молекула рассматривается как координационное соединение, в котором центральный атом (обычно металл) окружен набором лигандов. Лиганды располагаются в алфавитном порядке, а затем идет название центрального металла:

$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$
диметилртуть

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$
диметилдиэтилолово

В альтернативной *заместительной номенклатуре* металлоорганические соединения рассматриваются как производные соответствующих гидридов (окончание на *–ан* по аналогии с «алкан»):

$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$
триметилгаллан
 $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
трифенилстибан

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$
диметилдиэтилстаннан
 $\text{Te}(\text{OCOCH}_3)_2$
диацетоксителлан

Катионы определяются их зарядом или степенью окисления центрального атома:

$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Sn}]^+$
трициклогексиллово(1+) или (IV)

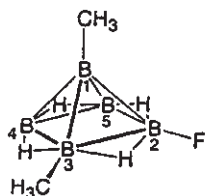
Аниону присваивается окончание *–ат*, вновь добавляется заряд аниона или степень окисления центрального атома:

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]^-$
триэтилстаннат(1–) или (II)

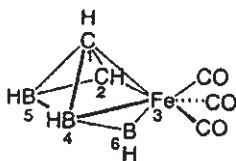
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
тетракарбонилферрат(2–) или (–II)

Среди **металлоорганических кластеров элементов главных групп** наибольшее структурное разнообразие имеют бораны. Соответственно название кластеров происходит от названий боранов, а топологическое положение органических заместителей обозначается соответствующими цифровыми указателями (локантами). Гетероатомы, которые замещают атомы бора в остоле кластера, обозначаются префиксом «а» (*заместительная номенклатура*): сила, герма, стана, аза, фосфа, стоба, тиа, ферра и т. д. Гетероатомам присваивают самый низкий локант (наи-

меньшее значение) в цифровой схеме для полиэдра. Для обозначения структурного типа кластера могут быть включены префиксы *клозо*-, *нидо*- и *арахно*- (с. 98):



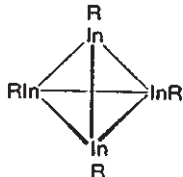
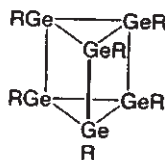
2-фтор-1,3-диметил-нидо-пентаборан(4)

3,3,3-трикарбонил-1,2-дикарба-3-ферра-
клозо-гексаборан(5)

В принципе, эта номенклатура может быть перенесена на высшие гомологи аланы, галланы, инданы, талланы. Однако их разнообразие в отношении структуры и связывания в значительной степени ограничено, и поэтому часто может быть применена номенклатура, основывающаяся на следующих дескрипторах:

триангуло-(D_{3h})*квадро*-(D_{4h})*тетраэдро*-(T_d)*октаэдро*-(O_h)*трипризмо*-(D_{3h})*гексаэдро*-(O_h) (куб)*икосаэдро*-(I_h)

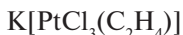
И наоборот, обозначение может быть основано на соответствующем углеводородном осто́ве (тетраэдран, призман, кубан). Гетероатомные строительные блоки обозначаются префиксами «а» в рамках заместительной номенклатуры:

тетраakis(трисил)-тетраэдро-
тетраиндий (6 In-In) или
тетраakis(трисил)-
тетраиндатедран
R = C(SiMe₃)₃ «трисил»гексаakis(дисил)-трипризмо-
гексагерманий (9 Ge-Ge) или
гексаakis(дисил)-
гексагермапризман
R = CH(SiMe₃)₂ «дисил»

Комплексы, в которых **ненасыщенные молекулы** координированы с металлом, требуют специальной номенклатуры. В «π-комплексах» по крайней мере два атома углерода лиганда связаны с металлом. Однако использование выражения «π-координированный» является неточным, так как точная природа связи (σ, π, δ) часто не определена. Поэтому атомы, связанные с атомом металла, должны быть обозначены способом полностью независимым от теоретических выводов (Cotton, 1968).

Точность, с которой молекула может быть названа, в большей степени определяется сложностью ее структуры.

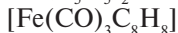
Обозначение только стехиометрического состава



калия трихлоро(этилен)платинат(1—)



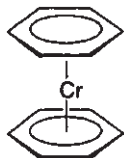
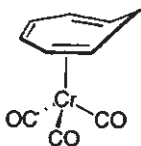
ди(циклопентадиенил)железо



трикарбонил(циклотетраен)железо

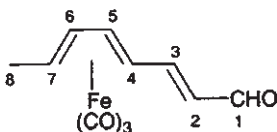
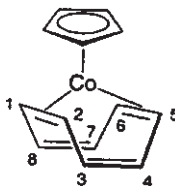
Обозначение структуры

Если все углеродные атомы ненасыщенной системы координированы с металлом, названию лиганда предшествует греческая буква η («эта»). Число координированных атомов углерода может быть указано с помощью надстрочного индекса справа от буквы η . Так, η^n читается как «эн-гапто» (η^2 — дигапто, η^3 — тригапто, η^4 — тетрагапто, η^5 — пентагапто, η^6 — гексагапто и т.д.).

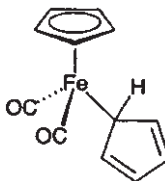
ди(η^6 -бензол)хромтрикарбонил(η^6 -циклогептатриен)хром

Точное обозначение координированных атомов

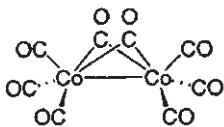
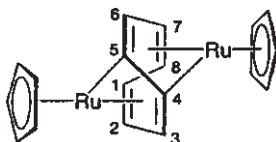
Если не все углеродные атомы ненасыщенного лиганда участвуют в связывании или если лиганд может связываться с металлом несколькими способами, то локанты связывающихся атомов появляются в цифровой последовательности перед символом гаптности η . Если координированные атомы углерода располагаются последовательно, указывается только первая и последняя позиции:

трикарбонил(4-7- η -окта-2,4,6-триен)железо(1,2:5,6- η -циклооктатетраен)-(η^5 -циклопентадиенил)кобальт

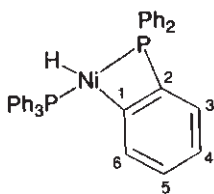
Если желательно подчеркнуть, что лиганд связан через единственный атом можно поставить префикс σ вместо η^1 :

дикарбонил(η^5 -циклопентадиенил)-(σ -циклопентадиенил)железо

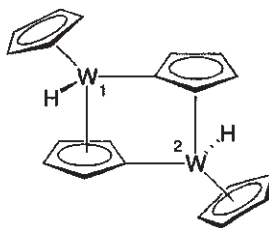
Лигандам, которые связаны одновременно с двумя или несколькими атомами металлов (**мостиковые лиганды**) присваивается префикс μ («мю»). Связь металл–металл обозначается курсивом для атомных символов в скобках в конце названия:

ди- μ -карбонил-бис(трикарбонил-кобальт)(Co–Co)транс- μ -[1-5:4-8- η -циклооктатетраен]-бис(η^5 -циклопентадиенил)рутений

С возрастанием сложности молекулярной структуры η -обозначения становятся непрактичными или даже неприменимыми. Это может произойти в том случае, если не только углеродные, но и гетероатомы связаны с центральным атомом и когда в олигодерных комплексах присутствуют несимметричные мостиковые связи. Тогда применяется **обозначение через букву κ («каппа»)**. При этом связанному атому, обозначенному курсивом, предшествует греческая буква κ . Надстрочный индекс (n) справа от κ обозначает число идентичным образом связанных донорных атомов, при этом локант (l , т. е. число, обозначающее положение координирующегося атома) для донорного атома появляется в виде надстрочного индекса у символа элемента. Цифровые локанты (m) атомов металлов пишутся впереди буквы κ . Таким образом, комбинация *тжⁿ символ элемента^l* располагается после части лиганда, обозначающего особую функцию, которая характерна для связанных атомов. Название, основанное на букве «каппа» (κ), иллюстрируется двумя примерами. Для выяснения дальнейших деталей следует обратиться к ссылкам.



[2-(дифенилфосфинил- κP)-фенил- κC^1]гидридо(трифенилфосфин- κP)-никель(II)



транс-
[μ -1 η^5 -циклопентадиенил-2 κC]-
[μ -2 η^5 -циклопентадиенил-1 κC]-
бис[η^5 -циклопентадиенил]гидридовольфрам]
Упрощенная формула:
 $\{(\eta^5-C_5H_5)(\mu-[\eta^1:\eta^5-C_5H_4])WH\}_2$

Вольфрамоцен ($\eta^5-C_5H_5$)₂W (16 ВЭ), существующий в виде высокореакционного интермедиата, достигает конфигурации 18 ВЭ путем димеризации и внедрения W в связь C₅H₄—H молекулы-партнера, образуя $\{(\eta^5-C_5H_5)(\mu-[\eta^1:\eta^5-C_5H_4])WH\}_2$ (Green, 1978).

Литература

G. J. Leigh (Ed), *Principles of Chemical Nomenclature (A Guide to IUPAC Recommendations)*, Blackwell Science, Oxford, **1998**.

W. Liescher, E. Fluck Die systematische Nomenklatur der Anorganischen Chemie, Springer, Berlin **1998**.

U. Bünzli-Trepp Nomenklatur der Organischen Chemie, Metallorganischen Chemie und Koordinationschemie (Chemical-Abstracts-Richtlinien, IUPAC- Empfehlungen, Trivialnamen), Logos, Berlin **2001**

A. Salzer, (Obmann und Übersetzer) Nomenklatur metallorganischer Verbindungen der Übergangsmetalle (IUPAC-Empfehlungen), Angew. Chem. **2002**, 114, 2043.

Относительно деталей, связанных со стереохимической номенклатурой и обозначениями, см. T. E. Sloan in *Comprehensive Coordination Chemistry* Vol. 1, **1987**, 109.

А-3. Сокращения и символы

Сокращения для хиральных лигандов и ферментов см. также в Предметном указателе

A	ассоциативно активированное замещение (механизм)
<i>a</i>	константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (ЭПР)
Ac	ацетил
acac	ацетилацетонат
AIBN	азобисизобутиронитрил (АИБН)
An	актиноид
AN	ацетонитрил
AO	атомная орбиталь
Ar	арил
Ar _F	перфторированный арил
BINAP	2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил
Boc	<i>трет</i> -бутилкарбонилксигруппа (<i>t</i> -C ₄ H ₉ OOC—)
bpy, bipy	2,2'-бипиридил
Bu	бутил
COD	1,5-циклооктадиен (ЦОД)
COT	циклооктатетраен (ЦОТ)
Cr'	метилциклопентадиенил
Cr	циклопентадиенил
Cr*	пентаметилциклопентадиенил
CP/MAS	кросс-поляризация и вращение под магическим углом (КП ВМУ)
Cy	циклогексил
D	диссоциативно активированное замещение (механизм)
<i>d</i>	длина связи
<i>D</i>	энтальпия диссоциации связи
$\bar{D}(M-C)$	средняя энергия связи
DBPO	дибензоилпероксид
DBU	диазабисциклоундецен
DFT	метод функционала плотности
DME	1,2-диметоксиэтан (ДМЭ)
DMF	диметилформамид (ДМФА)
DMSO	диметилсульфоксид (ДМСО)
dpm	дифосфиометан
dppc	1,2-бис(дифенилфосфино)этан
d ⁱ ppe	1,2-бис(диизопропилфосфино)этан
dppf	1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
dppp	1,3-бис(дифенилфосфино)пропан
E	элемент
<i>E</i> ⁰	стандартный восстановительный потенциал для реакции Ox + e ⁻ → Red
EA	сродство к электрону (electron affinity)
ee	энантиомерный избыток (enantiomeric excess)
EN	электроотрицательность (electronegativity)
EN _G	электроотрицательность группы
EN _i	орбитальная электроотрицательность
EN _p	электроотрицательность по Полингу
ENDOR	электронный ядерный двойной резонанс (ЭНДОР)
El	электрофил
Et	этил
EXAFS	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА)
Fc	ферроценил
FG	функциональная группа
<i>g</i>	<i>g</i> -фактор электрона (ЭПР)

HMPA	гексаметилтриамид фосфорной кислоты (ГМФА)
<i>i</i>	<i>изо</i>
IE	энергия ионизации (ionization energy)
IETS	неупругая электронная туннельная спектроскопия (НЭТС)
INS	внедрение
<i>J</i>	спин-спиновое взаимодействие электронов (ЭПР), обменное взаимодействие (в магнетохимии), константа спин-спинового взаимодействия ядер (ЯМР)
L	лиганд
LDA	литийдиизопропиламид
Ln	лантаноидный элемент, лантаноид
Me	метил
Mes	мезитил
MOCVD	химическое осаждение металлоорганических соединений из паровой фазы
MP2	метод Мёллера–Плессета (возмущений второго порядка)
MTO	метилтриоксорений
Nu	нуклеофил
Ox	8-гидроксихинолин
PE	энергия возбуждения (promotion energy)
PECVD	плазменная активация осаждения из газовой фазы
PMDETA	пентаметилдиэтилентриамин (ПМДТА)
Ph	фенил
P-P	бидентатный фосфиновый лиганд
Pr	1-пропил
Py	пиридин
<i>r</i>	радиус
R	радикал
R _F	перфторированная алкильная группа
RHF	ограниченный метод Хартри–Фока
<i>S</i>	энтропия
Salen	N,N'-бис(салицилимин)этилен (основание Шиффа — продукт реакции салицилового альдегида и этилендиамина)
SET	одноэлектронный перенос
SHOP	процесс фирмы Shell для высших олефинов (ШВОП)
SOMO	однократно занятая молекулярная орбиталь
<i>T</i>	температура
<i>t</i>	четвертичный
THF	тетрагидрофуран (ТГФ)
TMEDA	N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин
Tms	триметилсилил
Tbs	<i>трет</i> -бутилдиметилсилил
tmbp	тетраметил-2,2'-бифосфинин
Tg	тропилий (катион), C ₇ H ₇ ⁺
VSEPR	см. ОБЭП
XANES	спектроскопия околопороговой структуры рентгеновского поглощения
γ	гиромагнитное отношение
δ	химический сдвиг (ЯМР)
κ	префикс для обозначения координированного неуглеродного атома
μ	префикс для мостикового лиганда
μ	электрический дипольный момент
μ _B	магнетон Бора (м. Б.)
μ ₀	магнитная восприимчивость (вакуум)
σ (сигма)	экранирование
σ-СМ	метатезис σ-связи
τ _½	период полупревращения
Φ	квантовый выход

ν	частота валентных колебаний
η	префикс для обозначения координированного атома С
Δ	нагревание
ΔG^\ddagger	свободная энергия (Гиббса) активации
ΔG_f°	стандартная энергия Гиббса образования
ΔH^\ddagger	энтальпия активации
ΔH_f°	стандартная энтальпия образования
$\Delta\delta$	координационный сдвиг (ЯМР)
Δ_o	t_{2g}/e_g -расщепление в октаэдрическом поле
2e3c	двухэлектронная трехцентровая связь
АХС	анизотропия химического сдвига
ВЗМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
ВНД	внедрение
ВС	валентных связей (метод)
ВЭ	валентный электрон
ВЭ	восстановительное элиминирование
(г)	газообразный
Д	дебай
ДГМ	Дэвиса—Грина—Мингоса (правила)
ДИС	диссоциация, индуцированная столкновениями (масс-спектрометрия)
ДЧД	Дьюара—Чатта—Дункансона (модель)
(ж)	жидкость
к.т.	комнатная температура (25 °С)
КЧ	координационное число
Кл	кулон (единица количества электричества в СИ)
КП ВМУ	кросс-поляризация и вращение под магическим углом
М	металл (или металлоид)
МАО	метилалюмоксан
м.Б.	магнетон Бора
МЗЦ	метатезис с замыканием цикла (RCM)
МКД	магнитный круговой дихроизм
МО	молекулярная орбиталь, метод молекулярных орбиталей
МРЦ	метатезис с раскрытием цикла (ROM)
НКЭ	нормальный каломельный электрод
НЛО	нелинейная оптика
нс	несвязывающий
НСМО	нижняя свободная молекулярная орбиталь
ОА	обмен, активированный ассоциативно
ОВЭП	модель Гиллеспи—Найхолма (отталкивания валентных электронных пар)
ОД	обмен, активированный диссоциативно
ОП	окислительное присоединение
ПМ	переходный металл
ПМРЦ	полимеризация с помощью метатезиса с раскрытием цикла (ROMP)
ПП	полипропилен
ПСЛК	приведенная по симметрии линейная комбинация (орбиталей; <i>англ.</i> SALC)
ПЭ	петролейный эфир
РМХ	расширенный метод Хюккеля
РСА	рентгеноструктурный анализ
ск	сверхкритическое (состояние)
СК	соконденсация
СВЭ	стандартный водородный электрод
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
СЭ	сродство к электрону
СЭП	скелетная (связывающая) электронная пара
T	температура

Т	Тесла (величина магнитного поля)
т. кип.	температура кипения
т. пл.	температура плавления
ТЦЭ	тетрацианэтилен
(тв.)	твердый
ФАМК	фотоакустическая микрокалориметрия
ФТ	процесс Фишера–Тропша
ФЭС	фотоэлектронная спектроскопия
ХИДПЯ	химически индуцированная динамическая поляризация ядер
ЦН	Циглера–Натты процесс
ЭДА	этилендиамин
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс

Журналы

АС*	Angew. Chem.	CEJ	Chem. Eur. J.
АСР	Ann. Chim. Phys.	CEN	Chem. Eng. News
АСРА	Ann. Chim. Paris	CHMA	Chem. Mater.
ACR	Acc. Chem. Res.	CHR	Chem. Rev.
ACRA	Acta Crystallogr. Ser. A	CBZ	Chem. Zeitung
ACRB	Acta Crystallogr. Ser. B	CI	Chem. Ind.
ACS	Acta Chem. Scand.	CIB	Chem. Brit.
ADMA	Adv. Mater.	CIC	Comments Inorg. Chem.
AIC	Adv. Inorg. Chem.	CINT	The Chemical Intelligencer
AICR	Adv. Inorg. Chem. Radiochem.	CIUZ	Ch. Unserer Zeit.
AJC	Aust. J. Chem.	CJC	Can. J. Chem.
AJRT	Am. J. Roentgenol. Radium. Ther.	CL	Chem. Lett.
ANC	(Liebigs) Ann. Chem.	COC	Comprehensive Org. Chem.
ANH	Adv. Nitrogen Heterocycl.	COMC	Comprehensive Organomet. Chem.
ANP	Ann. Phys.	CPL	Chem. Phys. Lett.
ANYC	Anal. Chem.	CRAC	C. R. Acad. Sei.
AOMC	Adv. Organomet. Chem.	CREN	Compt. Rend.
APOC	Adv. Phys. Org. Chem.	CSR	Chem. Soc. Rev.
APOM	Appl. Organomet. Chem.	CT	Chemtronics
BC	Brennstoff-Chem.	DANS	Докл. АН СССР
BCSJ	Bull. Chem. Soc. Jpn.	DAT	Dalton Trans.
BDCG	Ber. Dt. Chem. Ges.	EJIC	Eur. J. Inorg. Chem.
BIOC	Biochemistry	EJOC	Eur. J. Org. Chem.
BSCF	Bull. Soc. Chim. Fr.	FRHC	Fundam. Res. Homogeneous Catal.
CA	Chem. Abstracts	GCI	Gazz. Chim. Ital.
CAI	Chem. and Ind.	HAC	Heteroatom. Chem.
CB	Chem. Ber.	HCA	Helv. Chim. Acta
CC	Chem. Commun.	RET	Heterocycles
CCC	Comprehensive Coord. Chem.		
CCR	Coord. Chem. Rev.		
CEE	Chem. Economy & Eng.		

* Существует международная версия журнала — Angew. Chem. Int. Ed., в которой публикуются переводы немецких статей из журнала Angew. Chem. на английский язык. Следует отметить, что номера страниц в немецкой и международной версии не совпадают. — *Прим. перев.*

IC	Inorg. Chem.	OMCR	Organomet. Chem. Rev.
ICA	Inorg. Chim. Acta	OMR	Org. Mag. Res.
IEC	Ind. Eng. Chem.	OMS	Organomet. Synth.
IJC	Israel J. Chem.	OR	Org. React.
IS	Inorg. Synth.	OS	Org. Synth.
JACS	J. Am. Chem. Soc.	PAC	Pure Appl. Chem.
JCAT	J. Catal.	PCS	Proc. Chem. Soc.
JCC	J. Coord. Chem.	PHR	Phys. Rev.
JCE	J. Chem. Ed.	PIC	Progr. Inorg. Chem.
JCOM	J. Comput. Chem.	PNAC	Proc. Nat. Acad. USA
JCP	J. Chem. Phys.	POL	Polyhedron
JCS	J. Chem. Soc.	PSC	Perspect. Supermol. Chem.
JCSD	J. Chem. Soc., Dalton Trans.	RACP	R. Acad. Ser. Paris
JCSPI	J. Chem. Soc., Perkin I	RAKH	Радиохимия
JCSPII	J. Chem. Soc., Perkin II	RCBIE*	Russ. Chem. Bull. Int. Ed.
JHC	J. Heterocyclic Chem.	RIC	Rev. Inorg. Chem.
JINC	J. Inorg. Nucl. Chem.	RSR	Ric. Sci. Rend.
JMAC	J. Mater. Chem.	RTCP	Rec. Trav. Chim. Pays Bas.
JMC	J. Mol. Catal.	SCI	Science
JMR	J. Mag. Res.	SCIA	Scien. Am.
JMS	J. Mol. Struct.	SL	Synlett.
JOC	J. Org. Chem.	SPC	Surv. Progr. Chem.
JOM	J. Organomet. Chem.	SRIOC	Synth. React. Inorg. Organomet. Chem.
JOML	J. Organomet. Chem. Library	STBO	Struct. Bond.
JPC	J. Phys. Chem.	SYN	Synthesis
JPRA	J. Prakt. Chem.	SYNC	Synthetic Commun.
JPS	J. Polym. Sci.	SYNM	Synthetic Methods
JSC	J. Struct. Chem.	TCA	Theor. Chim. Acta
LM	Langmuir	TFS	Trans. Faraday Soc.
MAMO	Macromolecules	TE	Tetrahedron
MBIO	Microbiol.	TEL	Tetrahedron Lett.
MCE	Monatshefte Chem.	TMC	Transition Met. Chem.
MCLC	Mol. Cryst. Liq. Cryst.	TMCA	Trans. Met. Chem., A Series of Advances
MIOR	Mech. Inorg. Organomet. React.	TOPC	Top. Curr. Chem.
MMP	Mem. Math. Phys.	TSC	Topics In Stereochem.
MP	Mol. Phys.	WELCE	Proc. R. A. Welch Found. Chem. Res.
MPC	Mol. Photochem.	ZAC	Z. Anorg. Allg. Chem.
MRC	Magn. Reson. Chem.	ZCE	Z. Chem.
NAT	Nature	ZEC	Z. Elektrochem.
NAW	Naturw.	ZFK	Ж. Физ. Хим.
NCE	Nachr. Chem. Tech. Lab	ZEOK	Ж. Общ. Хим.
NJC	New J. Chem.	ZNB	Z. Naturforsch. B
NSCI	New Scientist	COЖ	Соросовский образовательный журнал
OL	Org. Lett.		
OM	Organometallics		

* Russ. Chem. Bull. — английский перевод русского журнала Известия АН, Серия Химическая. Следует отметить, что номера страниц в русской и международной версии не совпадают. — *Прим. перев.*

А-4. Литература

Литературу по конкретным областям металлоорганической химии можно детально изучить по многотомным изданиям *Comprehensive Organometallic Chemistry* I–III (под редакцией Wilkinson, Stone, Abel, Mingos, Crabtree). Ниже приведены ссылки на общие обзоры. В конце дан список книг и обзоров по металлоорганической химии на русском языке.

История

■ K.J. Laidler *ACR* **1995**, 28, 187. Lessons from the History of Chemistry ■ C.A. Russell *Edward Frankland*. Cambridge University Press **1996** ■ J.S. Thayer *AOMC* **1975**, 13, 1. Organometallic Chemistry, A Historical Perspective ■ E. Krause, A. von Grosse *Die Chemie der metall-organischen Verbindungen*. Borntraeger, Berlin **1937** ■ P. Laszlo *AC* **2000**, 112, 2151. Eine Geschichte des Diborans ■ B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Rasch *AC* **1994**, 106, 2219. Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse ■ J.J. Eisch *OM* **2002**, 21, 5439. Henry Gilman: American Pioneer in the Rise of Organometallic Chemistry in Modern Science and Technology ■ G. Wilke *AC* **2003**, 115, 5150. 50 Jahre Ziegler-Katalysatoren: Werdegang und Folgen einer Erfindung ■ J.J. Eisch *JCE* **1983**, 60, 1009. Karl Ziegler — Master Advocate for the Unity of Pure and Applied Research ■ G.W. Parshall *OM* **1987**, 6, 687. Trends and Opportunities for Organometallic Chemistry in Industry ■ R.B. King, Ed. *CCR* **2000**, 206–207, 1–666. Organometallic Chemistry at the Millennium ■ D. Seyferth, История важных металлоорганических соединений: *OM* **2001**, 20, 2 [(C₂H₅)PtCl₃][−]; *OM* **2001**, 20, 1488 Sacodyl; *OM* **2001**, 20, 2940 Zinkalkyle; *OM* **2001**, 20, 4978 Me₂SiCl₂; *OM* **2002**, 21, 1520, 2800 (C₆H₆)₂Cr; *OM* **2003**, 22, 2 (C₄H₄)Fe(CO)₃; *OM* **2003**, 22, 2346, 5154 Et₄Pb; *OM* **2004**, 23, 3562 (C₈H₈)₂U.

Нобелевские лекции

Тексты и видео Нобелевских лекций доступны в сети по адресу <http://nobelprize.org>. Многие тексты лекций регулярно публикуются в журнале *Angew. Chem.*, например: ■ K. Ziegler *AC* **1964**, 76, 545. Folgen und Werdegang einer Erfindung ■ G. Natta *AC* **1964**, 76, 553. Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen ■ D. Crowfoot-Hodgkin *AC* **1965**, 77, 954. Die Röntgenstrukturanalyse komplizierter Moleküle ■ E.O. Fischer *AC* **1974**, 86, 651. Auf dem Weg zu Carben- und Carbin-Komplexen ■ G. Wilkinson *AC* **1974**, 86, 664. Die lange Suche nach stabilen Alkyl-Übergangsmetall-Verbindungen ■ W.N. Lipscomb *AC* **1977**, 89, 685. Die Borane und ihre Derivate ■ G. Wittig *AC* **1980**, 92, 671. Von Diälen über Ylide zu meinem Idyll ■ H.C. Brown *AC* **1980**, 92, 675. Aus kleinen Eicheln wachsen grosse Eichen — Von den Boranen zu den Organoboranen ■ R. Hoffmann *AC* **1982**, 94, 725. Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie ■ A.H. Zewail *AC* **2000**, 112, 2688. Femtochemie: Studium der Dynamik der chemischen Bindung auf atomarer Skala mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse (например, расщепление Mn₂(CO)₁₀) ■ W.S. Knowles *AC* **2002**, 114, 2097. Asymmetrische Hydrierungen ■ R. Noyori *AC* **2002**, 114, 2108. Asymmetrische Katalyse: Kenntnisstand und Perspektiven ■ K.B. Sharpless *AC* **2002**, 114, 2126. Auf der Suche nach neuer Reaktivität ■ Y. Chauvin *AC* **2006**, 118, 3825. Olefin-metathese: die frühen Tage ■ R.M. Grubbs *AC* **2006**, 118, 3845. Olefinmetathesekatalysatoren zur Synthese von Molekülen und Materialien ■ R. R. Schrock *AC* **2006**, 118, 3832. Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen in katalytischen Metathesereaktionen.

Общие работы и реферативные издания

■ G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry I*. Vol. 1–9; *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vol. 1–14, Pergamon Press, Oxford **1982**, **1995** ■ D.M.P. Mingos, R.H. Crabtree, Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. Vol. 1–13, Elsevier, Oxford **2006** ■ G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty, Eds. *Comprehensive Coordination Chemistry I*, Vol. 1–7, Pergamon Press, Oxford **1987**; J. McCleverty, T.J. Meyer, Eds. II, Vol. 1–10, **2003** ■ R.B. King, Ed. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* Vol. 1–8, Wiley, Chichester **1994** ■ J.J. Zuckerman, A.P. Hagen, Eds. *Inorganic Reactions and Methods* Vol. 1–18, VCH, Weinheim **1999** ■ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie Springer, Berlin (исчерпывающее описание металлоорганических соединений классифицированных по элементам) ■ *Römpps Chemie Lexikon* 10. Auflage, Thieme, Stuttgart **1999** (технические

приложения, ссылки на обзорные статьи) ■ J. Buckingham, Ed. *Dictionary of Organometallic Chemistry* Vol. 1–3, Chapman and Hall, London **1984** ■ F.R. Hartley, S. Patai, Eds. *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, 1: The Structure, Preparation, Thermochemistry and Characterization of Organometallic Compounds Ch. 2, H.A. Skinner, Thermochem.; 2: The Nature and Cleavage of Metal-Carbon Bonds; 3: Carbon-Carbon Bond Formation using Organometallic Compounds; 4: The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis, Wiley, New York **1982, 1985, 1985, 1986** ■ R.C. Larock. *Comprehensive Organic Transformations*. 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim **1999**.

Учебники

Соединения переходных и непереходных элементов

■ G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade. *Organometallic Compounds*. 3rd Ed., Vol. 1, 2, Methuen, London **1967**. 4th Ed.: Vol. 1, Part 2: Groups IV and V (B.J. Aylett), Chapman and Hall, London **1979** ■ I. Haiduc, J.J. Zuckerman. *Basic Organometallic Chemistry*. Walter de Gruyter, Berlin **1985** ■ A.W. Parkinson, R. C. Poller. *An Introduction to Organometallic Chemistry*. Macmillan, London **1986** ■ P. Powell *Principles of Organometallic Chemistry* 2nd Ed., Chapman and Hall, London **1988**.

Комплексы переходных металлов

■ A.J. Pearson. *Metallo-Organic Chemistry* Wiley, New York **1985** ■ C.M. Lukehart. *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*. Brooks/Cole, Monterey **1985** ■ A. Yamamoto. *Organotransition Metal Chemistry*. Wiley, New York **1986** ■ J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry* 2nd Ed., University Science Books, Mill Valley **1987** ■ S.E. Kegley, A.R. Pinhas. *Problems and Solutions in Organometallic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley **1986** ■ M. Bochmann. *Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle*. VCH, Weinheim **1997** ■ G.O. Spessard, G.L. Miessler. *Organometallic Chemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River **1996** ■ R.H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* 4th Ed., Wiley, New York **2005** ■ T.J. Marks, R.D. Fischer, Eds. *Organometallic Chemistry of the f-Elements*. Reidel, Dordrecht **1979** ■ D. Astruc *Chimie Organometallique* EDP Sciences, Les Ulis **2000**

Неорганическая химия

(с главами по металлоорганическим соединениям)

■ K.F. Purcell, J.C. Kotz. *Inorganic Chemistry*. Saunders, Philadelphia **1977** ■ N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim **1988** ■ W.W. Porterfield. *Inorganic Chemistry. A Unified Approach* 2nd Ed., Academic Press, New York **1993** ■ A.F. Hollemann, E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **2007** ■ J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter. *Anorganische Chemie — Prinzipien von Struktur und Reaktivität* 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin **2003** ■ D.F. Shriver, R.W. Atkins, C.H. Langford. *Anorganische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim **1997** ■ J. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, R. Alsfasser. *Moderne Anorganische Chemie* 3. Aufl. Walter de Gruyter, Berlin **2007** ■ F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry* 6th Ed., Wiley, New York **1999**.

Обзорные журналы

■ *Specialist Periodical Report* The Royal Society of Chemistry, London: *Organometallic Chemistry* (ежегодные обзоры с **1971**) ■ *Advances in Organometallic Chemistry* (AOMC) ■ *Advances in Inorganic Chemistry (and Radiochemistry)* (AICR) ■ *Progress in Inorganic Chemistry* (PIC) ■ *Coordination Chemistry Reviews* (CCR) ■ *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions* (MIOR) ■ *Accounts of Chemical Research* (ACR) ■ *Chemical Reviews* (CHR) ■ *Chemical Society Reviews* (CSR) ■ *Comments on Inorganic Chemistry* (CIC) ■ *Topics in Organometallic Chemistry* (TOMC). Помимо этого многие журналы, например: *AC*, *EJIC*, *EJOC*, *CC*, *JCSD*, *OM*, публикуют обзоры наряду с научными статьями. Современная коллекция: R.B. King, ed. *Modern Aspects of Organometallic Chemistry* CCR **2004**, 248, 533–1158.

Специализированные журналы

■ *Journal of Organometallic Chemistry* (JOM) ■ *Organometallics* (OM) ■ *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Organometallic Chemistry* (SRIOC) ■ *Applied Organometallic Chemistry* (APOM) ■ *Advanced Materials*

(ADMA) ■ *Chemistry of Materials (CHMA)*. Журналы по органической, неорганической и общей химии также публикуют статьи по химии элементоорганических соединений.

Препаративная металлоорганическая химия

Лабораторная техника работы

- D.F. Shriver, M. Drezdson. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds* 2nd Ed., Wiley, New York **1986**
- A.L. Wayda, M.Y. Darensbourg, Eds. *Experimental Organometallic Chemistry — A Practicum in Synthesis and Characterisation*. ACS Symposium Series No. 357, Washington D.C. **1987** ■ W.A. Herrmann, Ed. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* („Herrmann/Brauer”), Vol. 1, Ch. 2, 3. Thieme, Stuttgart **1996** ■ B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther. *Anorganische Synthesechemie, ein integriertes Praktikum*. Springer, Berlin **1990** ■ M. Moskovits, G.A. Ozin. *Cryochemistry*. Wiley, New York **1976**.

Экспериментальные методики

- *Herrmann/Brauer* Vol. 2–10, **1996–2002** ■ J.J. Eisch, R.B. King, Eds. *Organometallic Syntheses*. Academic Press, New York, Vol. 1, **1965**; Vol. 2, **1981**; Vol. 3, **1986**; Vol.4, **1988** ■ *Inorganic Syntheses*. Wiley, New York, Vol. 1, **1939** и далее; в особенности Vol. 28, **1990**: *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses* ■ W.L. Jolly, Ed., Wiley, New York, Vol. 1, **1964** — Vol. 7, **1971** ■ M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual*. Wiley, Chichester **2002** ■ L. Brandsma, H.D. Verkruijsse. *Preparative Polar Organometallic Chemistry* Vol. 1, Springer, Berlin **1987** ■ L. Brandsma. *Preparative Polar Organometallic Chemistry* Vol. 2, Springer, Berlin **1990** ■ L. Brandsma, S.F. Vasilevsky, H.D. Verkruijsse. *Applications of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis*. Springer, Berlin **2001** ■ S. Komiya, Ed. *Synthesis of Organometallic Compounds. A Practical Guide*. Wiley, Chichester **1997** ■ A. Fürstner, Ed. *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications*. VCH, Weinheim **1996** ■ K.S. Suslick, Ed. *High-Energy Processes in Organometallic Chemistry* ACS Symposium Series No. 333, Washington D.C. **1987** ■ P.L. Timms, T.W. Turney *AOMC*, **1977**, 15, 53. Metal Atom Synthesis of Organometallic Compounds ■ J.R. Blackbourn, D. Young. *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*. Springer, Berlin **1979** ■ K.J. Klabunde. *Chemistry of Free Atoms and Particles*. Academic Press, New York **1980** ■ P.L. Timms *CSR* **1996**, 25, 93. New Developments in Making Compounds and Materials by Condensing Gaseous High-Temperature Species at Atmospheric or Low Pressure ■ N.E. Leadbetter *CC* **2005**, 2881. Microwave Promoted Synthesis (Suzuki Coupling).

Спектроскопия

Обзоры

- R.S. Drago. *Physical Methods in Chemistry* 2nd Ed., Saunders College Publishing, Fort Worth **1992**
- E.A.V. Ebsworth, D.W.H. Rankin, S. Cradock. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. Blackwell, Oxford **1987** ■ *Specialist Periodical Reports*. The Royal Society of Chemistry, London: *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds* (ежегодно с **1967**).

ИК/Раман

- K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 5th Ed., Wiley, New York **1997** ■ S.F. Kettle *TOPC* **1977**, 71, 111. The Vibrational Spectra of Metal Carbonyls ■ P.S. Braterman. *Metal-Carbonyl Spectra*. Academic Press, New York **1975** ■ M.Y. & D.J. Darensbourg *JCE* **1970**, 47, 33; **1974**, 51, 787. Infrared Determination of Stereochemistry in Metal Complexes ■ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke. *Schwingungsspektroskopie* 2. Aufl.; Schwingungsfrequenzen I — непереходные элементы; Schwingungsfrequenzen II — переходные металлы, Thieme, Stuttgart **1981**, **1986**, **1988** ■ E. Maslowsky. *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*. Wiley, New York **1977** ■ C.B. Harris. *ACR* **1999**, 32, 551. Ultrafast Infrared Studies of Bond Activation in Organometallic Complexes.

ЯМР

- H. Friebolin. *Ein- und zwei- dimensionale NMR-Spektroskopie* 3. Aufl., VCH, Weinheim **1998** ■ H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*. Thieme, Stuttgart **1984** ■ P.W. Jolly, R. Mynott. *AOMC* **1981**, 19, 257. Applications of ¹³C-NMR to Organotransition Metal Complexes ■ B.E. Mann, B.F. Taylor. *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*. Academic Press, New York **1981** ■ B.E. Mann *AOMC* **1988**, 28, 397. Recent Developments in NMR Spectroscopy of Transition Metal Complexes ■ L.M. Jackman,

F.A. Cotton. *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York **1975** ■ R.K. Harris, B.E. Mann, Eds. *NMR and the Periodic Table*. Academic Press, New York **1978** (см. также: *CSR* **1976**, 5, 1) ■ J.J. Dechter. *PIC* **1982**, 29, 285. NMR of Metal Nuclides I: The Main Group Metals; *PIC* **1985**, 33, 393. NMR of Metal Nuclides II: The Transition Metals ■ J. Mason, Ed. *Multinuclear NMR*. Plenum Press, New York **1987** ■ H. Günther, D. Moskau, P. Bast, D. Schmalz *AC* **1987**, 99, 1242. Moderne NMR-Spektroskopie von Organolithium-Verbindungen ■ J. Mason *CHR* **1987**, 87, 1299. Patterns of Nuclear Magnetic Shielding of Transition Metal Nuclei ■ R. Benn, A. Rufinska. *AC* **1986**, 98, 851. Hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen ■ W. von Philipsborn *CSR* **1999**, 28, 95. Probing Organometallic Structure and Reactivity by Transition Metal NMR Spectroscopy ■ D. Rehder *Chimia* **1986**, 40, 186. Applications of Transition Metal NMR Spectroscopy in Coordination Chemistry ■ G.N. Lamar, W.D. Horrocks, R.H. Holm. *NMR of Paramagnetic Molecules*. Academic Press, New York **1973** ■ M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, Eds. *Physical Organometallic Chemistry*, Vol. 1: *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry*, Vol. 2: u.a. M.J. Duer. *Solid State NMR*. Wiley, Chichester **1999** ■ A. Jerschow *AC* **2002**, 114, 3225. Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie.

ЭПР

■ J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. Wiley, New York **1994** ■ B.A. Goodman, J.B. Raynor *ICR* **1970**, 13, 136. Electron Spin Resonance of Transition-Metal Complexes (нützliche Datensammlung) ■ C.P. Poole, H.A. Farach, Eds. *Handbook of Electron Spin Resonance*. AIP Press, New York **1994** ■ M. Verdaguer *CIC* **1998**, 20, 27. Spin Density Distribution in Transition Metal Complexes: Some Thoughts and Hints ■ F. Gerson, W. Huber. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*. Wiley-VCH, Weinheim **2003**.

Спектроскопия Мессбауэра

■ P. Gülich *CIUZ* **1970**, 4, 133; **1971**, 5, 131. Mössbauer Spektroskopie ■ G.M. Bancroft, R.M. Platt *AICR* **1972**, 15, 59. Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds: Bonding and Structure ■ R.H. Herber, Ed. *Chemical Mössbauer Spectroscopy*. Plenum Press, New York **1984** ■ R.V. Parish *CB* **1985**, 21, 546, 740. Mössbauer Spectroscopy ■ G.J. Long, Ed. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* Vol. 1–3, Plenum Press, New York **1984–1989** ■ D.P.E. Dickson, F.J. Berry, Eds. *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, **1986** ■ J. Silver *Mössbauer Spectroscopy of Organometallic Compounds*, in: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer. *Solid State Organometallic Chemistry*. Wiley, Chichester **1999**.

Масс-спектрометрия

■ H. Budzikiewicz. *Massenspektrometrie. Eine Einführung* 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim **1998** ■ H.D. Beckey, H.-R. Schulten *AC* **1975**, 87, 425. Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) ■ J.M. Miller *AICR* **1984**, 28, 1. Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry and Related Techniques (FAB-MS) ■ J.H. Gross *Mass Spectrometry: A Textbook*. Springer, Heidelberg **2004** ■ W. Henderson, S. McIndoe. *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*. Wiley, New York **2005** ■ C.M. Barshik, D.C. Duckworth, D.H. Smith. *Inorganic Mass Spectrometry. Fundamentals and Applications*. Dekker, Monticello **2000** ■ J. Müller *AC* **1972**, 84, 725. Zerfall von Organometallkomplexen im Massenspektrometer (IE-MS) ■ B.S. Freiser *ACR* **1994**, 27, 353. Selected Topics in Organometallic Ion Chemistry.

Фотоэлектронная спектроскопия

■ T.A. Carlson. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Plenum Press, New York **1975** (PES, äußere Schalen; XPS, innere Schalen) ■ S. Huber. *Photoelectron Spectroscopy*. Spinger, Berlin **1995** (XPS = ESCA) ■ H. van Dam, A. Oskam *TMCA* **1985**, 9, 125. UV-Photoelectron Spectroscopy of Transition-Metal Complexes ■ D.L. Lichtenberger, G.E. Kellog, *ACR* **1987**, 20, 379. Experimental Quantum Chemistry: Photoelectron Spectroscopy of Organotransition-Metal Complexes ■ J.C. Green *STBO* **1981**, 43, 37. Gas Phase Photoelectron Spectra of d- and f-Block Organometallic Compounds ■ C. Cauletti, C. Furlani *CIC* **1985**, 5, 29. Gas Phase UV Photoelectron Spectroscopy as a Tool for the Investigation of Electronic Structures of Coordination Compounds ■ G.M. Bancroft, R.J. Puddephat *ACR* **1997**, 30, 213. Variable Energy Photoelectron Spectroscopy.

EXAFS

■ B.K. Teo *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Springer, Berlin **1986** ■ M.A. Fay, A. Proctor, D.P. Hoffman, D.M. Hercules *ANYC* **1988**, 60, 1225A. Unraveling EXAFS Spectroscopy ((E)XAFS, (ex-

tended) X-ray absorption fine structure, liefert Strukturhinweise auf die unmittelbare Umgebung eines Zentralmetalls) ■ Y.L. Slovokhotov. *XAFS Spectroscopy of Organometallic Species and Clusters*, in: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer *Solid State Organometallic Chemistry*. Wiley, Chichester 1999.

Структурные методы

■ J.P. Glusker, M. Lewis, M. Rossi. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. VCH, New York 1994 ■ W. Massa. *Kristallstrukturbestimmung* 4. Aufl., Teubner, Stuttgart 2005 ■ K. Angermund, K.H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *AC* 1986, 97, 241. Hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse — eine experimentelle Methode zur Beschreibung chemischer Bindungen ■ D. Stalke *CSR* 1998, 27, 171. Cryo Crystal Structure Determination and Application to Intermediates ■ A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, R. Taylor. *JCS* 1989, S1—S83. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction, Part 2. Organometallic Compounds and Coordination Complexes of the d- and f-Block Metals ■ F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson. *Crystallographic Data Bases: Search and Retrieval of Information from the Cambridge Structural Data Base*, in: H.-B. Bürgi, J.D. Dunitz, Eds. *Structure Correlation Vol. 1*, VCH, Weinheim 1994 ■ A. Haaland *TOPC* 1975, 53, 1. Organometallic Compounds Studied by Gas Phase Electron Diffraction ■ R. Bau *ACR* 1979, 12, 176. Structures of Transition-Metal Hydride Complexes (Neutronenbeugung) ■ I. Bernal, Ed. *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds* 1, 2, 3... Elsevier, Amsterdam 1986 и далее.

Теория строения, квантовохимические расчеты

■ J.K. Burdett. *Chemical Bonds: A Dialog*. Wiley, New York 1997 ■ T.A. Albright. *TH* 1982, 38, 1339. Structure and Reactivity in Organometallic Chemistry. An Applied MO Approach ■ T.A. Albright, J.K. Burdett, H.-H. Whangbo. *Orbital Interactions in Chemistry*. Wiley, New York 1985 ■ T.R. Cundari, Ed. *Computational Organometallic Chemistry*. Marcel Dekker, New York 2001 ■ W. Koch, M.C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001 ■ E.R. Davidson, Ed. *CHR* 2000, 100, 351—818. Computational Transition Metal Chemistry ■ G. Frenking, N. Fröhlich. *CHR* 2000, 100, 717. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds ■ P.W.N.M. van Leeuwen *JCE* 2002, 79, 588. Teaching Bonding in Organometallic Chemistry Using Computational Chemistry ■ D.G. Gilheany *CHR* 1994, 94, 1339. No d Orbitals but Walsh Diagrams and Maybe Banana Bonds ■ F. Maseras, K. Morokuma. *JCOM* 1995, 16, 1170. IMOMM: A New Integrated Ab Initio MO + Molecular Mechanics Geometry Optimization Scheme of Equilibrium Structures and Transition States ■ O. Eisenstein, R.H. Crabtree et al. *NJC* 1998, 1493 и ссылки там ■ K.K. Irikura, D.J. Frurip, Eds. *Computational Thermochemistry*. ACS Symp. Ser., Washington DC 1998 ■ M. Kaupp, M. Bühl, V.G. Malkin, Eds. *Calculation of NMR and EPR Parameters*. Wiley-VCH, Weinheim 2004.

Кинетика и механизмы

■ R.G. Wilkins. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes* 2nd Ed., VCH, Weinheim 1991 ■ R.B. Jordan. *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*. Teubner, Stuttgart 1994 ■ R.B. Jordan. *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems* 2nd Ed., Oxford University Press, New York 1998 ■ J.D. Atwood. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms* 2nd Ed., VCH, Weinheim 1997 ■ D.S. Matteson. *Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements*. Academic Press, New York 1974 ■ R. Brückner. *Reaktionsmechanismen* 3. Aufl. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 2004 ■ J.K. Kochi. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*. Academic Press, New York 1978.

Металлоорганические реакции с переносом электрона, электрохимия

■ N.G. Connelly, W.E. Geiger *AOMC* 1984, 23, 1; 1985, 24, 87. The Electron-Transfer Reactions of Organotransition Metal Complexes ■ W.C. Trogler, Ed. *JOML* 1990, 22. Organometallic Radical Processes ■ D. Astruc. *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*. VCH, New York 1995 ■ N.G. Connelly *CSR* 1989, 18, 153. Synthetic Aspects of Organotransition-Metal Redox Reactions ■ N.G. Connelly, W.E. Geiger. *CHR* 1996, 96, 877. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry ■ P.R. Jones. *AOMC* 1977, 15, 273. Organometallic Radical Anions ■ W. E. Geiger. *OM* 2007, 26, 5738. Organometallic Elektrochemie: Origins, Development and Future.

Фотохимия

- A.W. Adamson, P.D. Fleischhauer, Eds. *Concepts of Inorganic Photochemistry*. Wiley, New York **1975**
- G.L. Geoffroy, M.S. Wrighton. *Organometallic Photochemistry*. Academic Press, New York **1979** ■ G.L. Geoffroy, M.S. Wrighton. *JCE* **1983**, 60, 861. Organometallic Photochemistry ■ M.S. Wrighton, Ed. *Adv. Chem. Ser. ACS* **1978**, 168. Inorganic and Organometallic Photochemistry ■ M.S. Wrighton. *CHR* **1974**, 74, 401. The Photochemistry of Metal Carbonyls ■ H. Henning, D. Rehorek. *Photochemische und photokatalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen*. Teubner, Stuttgart **1988** ■ J.J. Zuckerman, Ed. *Inorg. React. Meth.* **1986**, 15. Electron-Transfer and Electrochemical Reactions; Photochemical and other Energized Reactions ■ A. Vogler, H. Kunkely. *CCR* **1998**, 177, 81; **2000**, 208, 321. Photochemistry Induced by Metal-to-Ligand Charge Transfer Excitation ■ N.E. Leadbeater. *CIC* **1998**, 20, 57. Organometallic Photochemistry: The Study of Short-Lived Intermediates ■ E. Kochanski, Ed. *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules. Experiment and Theory*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht **1992** ■ D.R. Tyler. *JCE* **1997**, 74, 668. Organometallic Photochemistry: Basic Principles and Applications to Materials Chemistry.

Химия поверхности

- M.R. Albert, J.T. Yates. *The Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry*. ACS, Washington D.C. **1987** ■ D.J. Cole-Hamilton, J.O. Williams, Eds. *NATO ASI Series B (Physics)* **1989**, 198. Mechanisms of Reactions of Organometallic Compounds with Surfaces ■ G.B. Stringfellow. *Organometallic Vapor Phase Epitaxy — Theory and Practice*. Academic Press, New York **1989** ■ J.T. Spencer. *PIC* **1994**, 41, 145. Chemical Vapor Deposition of Metal-Containing Thin-Film Materials from Organometallic Compounds ■ G.S. Girolami. *ACR* **2000**, 33, 869. Mechanisms of Nucleation and Growth in Chemical Vapor Deposition Processes ■ A. C. Jones. *CSR* **1997**, 26, 101. Developments in Metalorganic Precursors for Semiconductor Growth from the Vapour Phase ■ G. Ertl. *AC* **2008**, 120. Nobel-Vortrag.

Биометаллоорганическая химия

(и бионеорганическая химия с разделами по химии элементоорганических соединений)

- W. Kaim, B. Schwederski. *Bioorganische Chemie* 3. Aufl., Teubner, Wiesbaden **2004** ■ I. Bertini, H.B. Gray, S.L. Lippard, J.S. Valentine. *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books, Sausalito **1994** ■ S.J. Lippard, J.M. Berg. *Bioorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1995** ■ J.A. Cowan. *Inorganic Biochemistry. An Introduction* 2nd Ed., Ch. 2: Experimental Methods Wiley-VCH, New York **1997** ■ P.C. Wilkins, R.G. Wilkins. *Inorganic Chemistry in Biology (Chemistry Primer)* Oxford University Press **1997** ■ R. Winter, F. Noll. *Methoden der Biophysikalischen Chemie*. Teubner, Stuttgart **1993** ■ J.S. Thayer. *Organometallic Compounds and Living Organisms*. Academic Press, New York **1984** ■ P.J. Craig, Ed. *Organometallic Compounds in the Environment, Principles and Reactions*. Longman, Harlow **1986** ■ A.D. Ryabov. *AC* **1991**, 103, 945. Wechselwirkungen und Reaktionen von Organometallverbindungen mit Enzymen und Proteinen ■ G. Jaouen, A. Vessieres, L.S. Butler. *ACR* **1993**, 26, 361. Bioorganometallic Chemistry: A Future Direction for Transition Metal Organometallic Chemistry? ■ N. Metzler-Nolte. *AC* **2001**, 113, 1072. Markierung von Biomolekülen für medizinische Anwendungen — Sternstunden der Bioorganometallchemie ■ R. Krämer *AC* **1996**, 108, 1287. Anwendungen von π -Aren-Rutheniumkomplexen in der Peptidmarkierung und Peptidsynthese ■ B.K. Keppler, Ed. *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, VCH, Weinheim **1993** ■ M. Hartmann, B.K. Keppler *CIC* **1995**, 16, 339. Inorganic Anticancer Agents: Their Chemistry and Antitumor Properties ■ P. Köpf-Maier, H. Kupf *CHR* **1987**, 87, 1137. Non-Platinum-Group Metal Antitumor Agents: History, Current Status, and Perspectives ■ Z. Guo, P.J. Sadler. *AC* **1999**, 111, 1610. Metalle in der Medizin ■ Y. K. Yan. *CC* **2005**, 4764. Organometallic Chemistry, Biology, and Medicine: Ruthenium Anticancer Complexes ■ I. Brown. *AIC* **1987**, 31, 43. Astatine: Its Organonuclear Chemistry and Biomedical Applications ■ B.E. Mann. *AC* **2003**, 115, 3850. Carbonylmetallkomplexe — eine neue Klasse von Pharmazeutika? ■ P. Sadler. *AIC* **1999**, 49, 183. Medical Inorganic Chemistry ■ R. Degani. *CEN* **2002**, Sept. 16, 23. The Bio Side of Organometallics ■ W. Beck. *CIUZ* **2002**, 36, 356. Biometallorganische Chemie ■ G. Jaouen. *Bioorganometallics*, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.

Супрамолекулярная металлоорганическая химия

- R. Pfeiffer. *Organische Molekülverbindungen*. Enke, Stuttgart **1927** ■ G.R. Newkome. *CHR* **1999**, 99, 1689 Suprasupermolecules with Novel Properties: Metallo dendrimers ■ I. Haiduc, F.T. Edelman, Eds. *Supra-*

molecular Organometallic Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim **1999** ■ D. Braga, F. Grepioni. *CIC* **1997**, 19, 185. Generation of Organometallic Crystal Architectures ■ V. Chandrasekhar. *Inorganic and Organometallic Polymers*. Springer, Berlin **2005**.

Избранная литература к отдельным главам

Приведенные ниже обзоры и статьи дополняют и расширяют ссылки на литературу, которые даны непосредственно в тексте книги.

3

■ T.J. Marks, Ed. *ACS Symp. Ser.* **1990**, 428. Bonding Energetics in Organometallic Compounds ■ S.P. Nolan. *Bonding Energetics of Organometallic Compounds*, in: R.B. King, Ed. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, Chichester **1994** ■ C.D. Hoff. *PIC* **1992**, 40, 503. Thermodynamics of Ligand Bonding and Exchange in Organometallic Reactions ■ P.B. Armentrout. *ACR* **1995**, 28, 430. Building Organometallic Complexes from the Base Metal: Thermochemistry and Electronic Structure Along the Way ■ B. Fletcher, J.J. Grabowski. *JCE* **2000**, 77, 640. Photoacoustic Calorimetry ■ K.S. Peters, *AC* **1994**, 106, 301. Diezeitaufgelüste photoakustische Kalorimetrie: von Carbenen bis zu Proteinen ■ P. Mulder, D.D.M. Wayner. *ACR* **1999**, 32, 342. Determination of Bond Dissociation Enthalpies in Solution by Photoacoustic Calorimetry ■ G.B. Ellison. *ACR* **2003**, 36, 255. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules.

СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

■ M.E. O'Neill, K. Wade. *COMC* **1982**, 1, 1. Structural and Bonding Relationships among Main Group Organometallic Compounds ■ P. Jutzi. *CIUZ* **1981**, 15, 149. Die klassische Doppelbindungsregel und ihre vielen Ausnahmen ■ A.L. Rheingold, Ed. *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of the Main Group Elements*. Elsevier, Amsterdam **1977** ■ P. Jutzi. *AOMC* **1986**, 26, 217 π -Bonding to Main-Group Elements ■ D.G. Gilheany. *CHR* **1994**, 94, 1339. No d-Orbitals but Walsh Diagrams and Maybe Banana Bonds ■ M.S. Szwarc, Ed. *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions* Vol. 1, 2, Wiley, New York **1972**, 1974 ■ J.K. Kochi, T.M. Bookman. *AOMC* **1991**, 33, 52. Organometallic Ions and Ion Pairs ■ P. Jutzi, G. Reumann. *JCSD* **2000**, 2237. Cp^* Chemistry of Main-Group Elements ■ P. Jutzi, N. Burford. *CHR* **1999**, 99, 969. Structurally Diverse π -Cyclopentadienyl Complexes of the Main-Group Elements (vergl. auch *CIUZ* **1999**, 33, 342) ■ D.J. Berkey, T.P. Hanusa. *CIC* **1995**, 17, 41. Structural Lessons from Main-Group Metalloenes ■ D. Bourissou. *CSR* **2004**, 33, 210. Unusual Geometries in Main Group Chemistry.

5

■ M. Schlosser. *Alkali Chemistry* in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. I ■ B.J. Wakefield. *The Chemistry of Organolithium Compounds*. Pergamon Press, Oxford **1974** ■ B.J. Wakefield. *Organolithium Methods*. Academic Press, London **1988** ■ W.F. Bailey, J.J. Patricia. *JOM* **1988**, 352, 1. The Mechanism of the Lithium-Halogen Interchange Reaction: A Review of the Literature ■ W.N. Setzer, P.v.R. Schleyer. *AOMC* **1985**, 24, 353. X-Ray Structural Analyses of Organolithium Compounds ■ E. Weiss. *AC* **1993**, 105, 1565. Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen ■ E. Kaufmann, K. Raghavachari, A.E. Reed, P.v.R. Schleyer. *OM* **1988**, 7, 1597. Methylithium and its Oligomers. Structure and Energetic Relationships ■ H.F. Ebel. *Die Acidität der CH-Säuren*. Thieme, Stuttgart **1969** ■ O.A. Пейтов, И.П. Белецкая, К.П. Бутин. *CH-кислоты*. М.: Hayka **1980** ■ H. Günther. *Encyclopedia of NMR*. Wiley, New York **1996**, 2702. High-Resolution ^6Li NMR Spectroscopy ■ G. Fraenkel, H.H. Su, B.M. Su. *The Structure and Dynamic Behaviour of Organolithium Compounds in Solution*, ^{13}C -, ^6Li - and ^7Li NMR, in: R. Bach, Ed. *Lithium Current Applications in Science, Medicine and Technology*. Wiley, New York **1985** ■ L. Lochmann. *EJIC* **2000**, 1115. Reaction of Organolithium Compounds with Alkali Metal Alkoxides — A Route to Superbases ■ M.T. Reetz. *TOPC* **1982**, 106, 1. Organotitanium Reagents in Organic Syntheses. A Simple Means to Adjust Reactivity and Selectivity of Carbanions ■ M.T. Reetz. *Organotitanium Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. VII ■ C. Schade, P.v.R. Schleyer. *AOMC* **1987**, 27, 169. Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium: X-Ray Structural Analysis of their Organic Compounds ■ J.D. Smith. *AOMC* **1998**, 43, 267. Organometallic Compounds of the Heavier Alkali Metals ■ A.E.H. Wheatley. *CSR* **2001**, 30, 265. The Oxygen Scavenging Properties of Alkali Metal-Containing Organometallic Compounds ■ C. Lambert, P.v.R. Schleyer. *AC* **1994**, 106, 1187. Sind Organomet-

allverbindungen «Carbanionen»? Der Einfluß des Gegenions auf Struktur und Energie von Organoalkalimetallverbindungen.

6.1

■ P. Margl, K. Schwarz. *JACS* **1994**, *116*, 11177. Fluxional Dynamics of Beryllocene ■ F. Bickelhaupt. *CSR* **1999**, *28*, 17. Travelling the Organometallic Road: a Wittig Student's Journey from Lithium to Magnesium and Beyond ■ M. Westerhausen. *AC* **2001**, *113*, 3063. 100 Jahre nach Grignard: Wo steht die metallorganische Chemie der schweren Erdalkalimetalle heute? ■ H.G. Richey, Ed. *Grignard Reagents: Recent Developments*. Wiley-VCH, Weinheim **1999** ■ G.S. Silverman, Ed. *Handbook of Grignard Reagents*. Marcel Dekker, Monticello **1996** ■ H.M. Walborsky. *ACR* **1990**, *23*, 286. Mechanism of Grignard Reagent Formation. The Surface Nature of the Reaction ■ G.M. Whitesides, L.M. Lawrence. *JACS* **1980**, *102*, 2493. Trapping of Free Alkyl Radical Intermediates in the Reaction of Alkyl Bromides with Magnesium ■ J.F. Garst, F. Ungvary, J.T. Baxter. *JACS* **1997**, *119*, 253. Definitive Evidence of Diffusing Radicals in Grignard Reagent Formation ■ R.D. Rieke. *ACR* **1977**, *10*, 301. Preparation of Highly Reactive Metal Powders and their Use in Organic and Organometallic Synthesis ■ S. Harder. *CEJ* **2002**, *8*, 1992 «Alkaline Earth Metals in a Box»: Structures of Solvent-Separated Ion Pairs ■ S. Harder. *CCR* **1998**, *176*, 17. Recent Developments in Cyclopentadienyl-Alkalimetal Chemistry ■ P.R. Markies. *AOMC* **1991**, *32*, 147. X-Ray Structural Analyses of Organomagnesium Compounds ■ M. Melnik, C.E. Holloway. *CCR* **1994**, *135/136*, 287. Structural Aspects of Grignard Reagents ■ R.W. Hoffmann. *CSR* **2003**, *32*, 225. The Quest for Chiral Grignard Reagents ■ K. Faegri, J. Almlöf, H.P. Lüthi. *JOM* **1983**, *249*, 303. The Geometry and Bonding of Magnesocene. An ab-initio MO-LCAO Investigation ■ A.J. Bridgeman. *JCS* **1997**, 2887. The Shapes of Bis(cyclopentadienyl)complexes of the s-Block Metals ■ M. Kaupp. *AC* **2001**, *113*, 3642. Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d⁰-Systemen ■ I. Bytheway, P. L. A. Popelier, R. J. Gillespie. *CJC* **1996**, *74*, 1059. Topological Study of the Charge Density of Some Group 2. Metallocenes M(η⁵-C₅H₅)₂ (M = Mg, Ca) ■ E.C. Ashby, J. T. Laemmle. *CHR* **1975**, *75*, 512. Stereochemistry of Organometallic Compound Addition to Ketones ■ T. Holm. *ACSC* **1983**, B37, 567. Electron Transfer from Alkylmagnesium Compounds to Organic Substrates ■ B. Bogdanovic. *AC* **1985**, *97*, 253. Katalytische Synthese von Organolithium- und magnesium-Verbindungen sowie von Lithium- und Magnesiumhydriden — Anwendungen in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher ■ B. Bogdanovic. *ACR* **1988**, *21*, 261. Mg-Anthracene Systems and their Applications in Synthesis and Catalysis ■ R. E. Mulvey. *OM* **2006**, *25*, 1060. Modern Ate Chemistry (Magnesiation, Zincation).

6.2

■ E. Nakamura. *Organozinc Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. V ■ G.C. Fu. *JACS* **2001**, *123*, 2719. General Method for Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling ■ P. Knochel, P. Jones, Eds. *Organozinc Reagents. A Practical Approach*. Oxford University Press, **1999** ■ P. Knochel. *AC* **2000**, *112*, 4584. Neue Anwendungen für polyfunktionalisierte Mg- und Zn-organische Reagentien in der organischen Synthese ■ M. Melnik. *JOM* **1995**, *503*, 1. Structural Analyses of Organozinc Compounds ■ E. Erdik. *TH* **1992**, *48*, 9577. Transition Metal Catalyzed Reactions of Organozinc Reagents ■ P.R. Jones, P.J. Desio. *CHR* **1978**, *78*, 491. The Less Familiar Reactions of Organocadmium Reagents ■ R.C. Larock. *AC* **1978**, *90*, 28. Organoquecksilberverbindungen in der organischen Synthese ■ D.L. Rabenstein. *ACR* **1978**, *11*, 100. The Aqueous Solution Chemistry of Methylmercury and its Complexes ■ S. Jensen, A. Jernelöv. *NAT* **1969**, *223*, 753. Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms ■ D.L. Rabenstein. *JCE* **1978**, *55*, 292. The Chemistry of Methylmercury Toxicology ■ M.B. Blayney, J.S. Winn, D.W. Nierenberg. *CEN* **1997**, May 12, 7. Handling Dimethylmercury (см. также. *CEN* **1997**, June 23, 81).

7.1

■ K. Smith. *Organoboron Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. III ■ E.D. Jemmis. *ACR* **2003**, *36*, 816. Analogies between Boron and Carbon ■ P. Kölle, H. Nöth. *CHR* **1985**, *85*, 399. The Chemistry of Borinium- and Borenium-Ions ■ H. Nöth, B. Wrackmeyer. *NMR: Basic Principles and Progress*. **1978**, *14*, 1–461. NMR of Boron Compounds ■ R.E. Rundle. *JACS* **1947**, *69*, 1327. Electron Deficient Compounds ■ E.L. Muetterties, Ed. *Boron Hydride Chemistry*. Academic Press, New York **1975** ■ T.P. Onak. *Organoborane Chemistry*. Academic Press, New York **1975** ■ H. C. Brown, E.-I. Negishi. *TH* **1977**, *33*, 2331. Boraheterocycles via Cyclic Hydroboration ■ W. E. Piers, T. Chivers. *CSR* **1997**, *26*, 345. Pentafluorophenylboranes: from Obscurity to Applications ■ H. Wade. *AC* **1997**, *109*, 2547. Borylmetallkomplexe, Boran-komplexe und katalytische (Hydro)borierung ■ A. Suzuki. *PAC* **1994**, *66*, 213.

New Synthetic Transformations via Organoboron Compounds ■ H. Braunschweig. *AOMC* **2004**, *50*, 163. Borylenes as Ligands to TM ■ H. Braunschweig. *AC* **2006**, *118*, 5380. TM-Komplexe des Bors. Neuere Erkenntnisse und neue Koordinationsformen ■ M. R. Smith, III. *PIC* **1999**, *48*, 505. Advances in Metal Boryl and Metal-Mediated B-X Activation Chemistry ■ D. G. Hall *Boronic Acids* Wiley-VCH, Weinheim **2005** ■ J. J. Eisch. *AOMC* **1996**, *39*, 355. Boron-Carbon Multiple Bonds ■ A. Berndt. *AC* **1993**, *105*, 1034. Klassische und nicht-klassische Methylenborane ■ A. J. Bridgeman. *JCSD*, **1997**, 1323. Structure and Bonding of Group 13. Monocarbonyls ■ A. J. Ashe III. *JOM* **1999**, *581*, 92. Borata-benzenes: From Chemical Curiosities to Promising Catalysts ■ G. E. Herberich, X. Zheng, J. Rosenplänter, U. Englert. *OM* **1999**, *18*, 4747 (1-Methylboratabenzene)₂M (M = Ge, Sn, Pb) ■ G. C. Fu. *AOMC* **2001**, *47*, 101. The Chemistry of Borabenzenes ■ X. Zheng, G. Herberich. *OM* **2000**, *19*, 3751. The First Carbene Adduct of a Borabenzene ■ J. M. Schulman, R. L. Dish. *OM* **2000**, *19*, 2932. Borepin and Its Analogues: Planar and Nonplanar Compounds ■ P. v. R. Schleyer. *OM* **1997**, *16*, 2362. Aromaticity of Anellated Borepins ■ J. E. McGrady. *JOE* **2004**, *81*, 733. A Unified Approach to Electron Counting in Main-Group Clusters ■ K. Wade. *NSCI* **1974**, 615. Boranes: Rule-Breakers become Pattern-Makers ■ K. Wade. *AICR* **1976**, *18*, 1. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry ■ R. W. Rudolph. *ACR* **1976**, *9*, 446. Boranes and Heteroboranes: A Paradigm for the Electron Requirements of Clusters ■ P. Paetzold. *CIUZ* **1975**, *9*, 67. Neues vom Bor und seinen Verbindungen ■ B. Wrackmeyer. *CIUZ* **2000**, *34*, 288. Carborane — Wenn Kohlenstoff und Bor sich treffen ■ J. Casanova, Ed. *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum*. Wiley, New York **1998** ■ G. M. Bodner. *JMR* **1977**, *28*, 383. ¹H and ¹¹B. NMR Studies of Carboranes ■ R. N. Grimes. *AICR* **1983**, *26*, 55. Carbonrich Carboranes and their Metal Derivatives ■ M. F. Hawthorne. *ACR* **1968**, *1*, 281. The Chemistry of Polyhedral Species derived from Transition Metals and Carboranes ■ C. A. Reed. *ACR* **1998**, *31*, 133. Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids ■ A. K. Saxena, J. A. Maguire, N. S. Hosmane. *CHR* **1997**, *97*, 2421. Recent Advances in the Chemistry of Heterocarborane Complexes Incorporating s- and p-Block Elements ■ M. F. Hawthorne, Z. Zheng. *ACR* **1997**, *30*, 267. Mercuracarborand Chemistry ■ R. N. Grimes. *JCE* **2004**, *81*, 657. Boron Clusters Come of Age ■ M. F. Hawthorne. *AC* **1993**, *105*, 997. Die Rolle der Chemie in der Entwicklung einer Krebstherapie durch die Bor-Neutronen-Einfangreaktion ■ D. Gabel. *CIUZ* **1997**, *31*, 235. Bor-Neutroneneinfangtherapie von Tumoren ■ R. L. Rawls. *CEN* **1999**, March 22, 26. Bringing Boron to Bear on Cancer ■ A. H. Soloway. *CHR* **1998**, *98*, 1515. The Chemistry of Neutron Capture Therapy ■ M. F. Hawthorne, M. G. H. Vicente. *CC* **2002**, 784. Synthesis of a Porphyrin-Labelled Carboranyl Phosphate Diester: A Potential New Drug for Boron Neutron Capture Therapy of Cancer ■ J. F. Vaillant. *IC* **2002**, *41*, 628. Tc(I)- and Re(I) Carboranes for Nuclear Medicine ■ R. B. King, Ed. *JOM* **1999**, *581*, 1–206. Boron Chemistry at the Millenium.

7.2 / 7.3

■ H. Yamamoto. *Organoaluminum Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. IV ■ T. Mole, E. A. Jeffrey. *Organoaluminum Compounds*. Elsevier, Amsterdam **1972** ■ A. R. Barron. *CIC* **1993**, *14*, 123. Oxide, Chalcogenide and Related Clusters of Al, Ga, and In ■ J. R. Zietz. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5th Ed., Al, **1985**, Organoaluminum Compounds ■ H. W. Roesky. *ACR* **2001**, *34*, 201. Is Water a Friend or Foe in Organometallic Chemistry? The Case of Group 13. Organometallic Compounds ■ H. W. Roesky. *JSCD* **2002**, 2787. Alkynylaluminum Compounds: Bonding Modes and Structures ■ H. Schmidbaur. *AC* **1985**, *97*, 893. Arenkomplexe von einwertigem Gallium, Indium und Thallium ■ H. Schnöckel. *AC* **2002**, *114*, 3682. Metalloide Aluminium- und Galliumcluster ■ N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar. *AC* **1999**, *111*, 887. Dodecaindan (t-Bu₃Si)₈In₁₂ — eine Verbindung mit einem In₁₂-Deltapolyeder-Gerst ■ G. H. Robinson. *ACR* **1999**, *32*, 773. Gallanes, Gallenes, Cyclogallenes, and Gallynes: Organometallic Chemistry about the Gallium-Gallium Bond ■ W. Uhl. *AOMC* **2004**, *50*, 53. Organoelement Compounds Possessing Al-Al, Ga-Ga, In-In and Tl-Tl Single Bonds ■ G. H. Robinson. *AOMC* **2001**, *47*, 283. Multiple Bonds involving Aluminum and Gallium Atoms ■ H. F. Schaefer, III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson. *JACS* **1998**, *120*, 3773. The Nature of the Gallium-Gallium Triple Bond ■ F. G. A. Stone, R. West, Eds. *AOMC* **1996**, *39*, 1–392. Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids ■ R. Dagani. *CEN* **1998**, March 16, 31. Gallium «Triple Bonds» under Fire ■ H. Grützmacher, T. F. Fässler. *CEJ* **2000**, *6*, 2317. Topographical Analyses of Homonuclear Multiple Bonds between Main Group Elements (Ga, Si–Pb, Bi) ■ P. J. Brothers, P. P. Power. *AOMC* **1996**, *39*, 1. Multiple Bonding Involving the Heavier Main Group 3. Elements Al, Ga, In, and Tl.

8.1

■ R. Walsh. *ACR* **1981**, *14*, 246. Bond Dissociation Energy Values in Silicon-containing Compounds and Some of Their Implications ■ C. Eaborn. *JOM* **1975**, *100*, 43. Cleavage of Aryl-Silicon and Related Bonds

by Electrophiles ■ D.L. Cooper. *JACS* **1994**, *116*, 4414. Chemical Bonding to Hypercoordinate Second-Row Atoms: d Orbital Participation versus Democracy ■ E.W. Colvin. *Silicon in Organic Synthesis*. Butterworths, London **1981** ■ W.P. Weber. *Silicon Reagents for Organic Synthesis*. Springer, Berlin **1983** ■ H.U. Reissig. *CIUZ* **1984**, *18*, 46. Siliciumverbindungen in der organischen Synthese ■ H. Reich, Ed. *TE* **1983**, *39*, 839–1009. Recent Developments in the Use of Silicon in Organic Synthesis ■ H. Sakurai. *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry: Structure, Bonding Reactivity and Synthetic Applications*. Horwood, Chichester **1985** ■ M.A. Brook. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*. Wiley, New York **2000** ■ H. Sakurai. *PAC* **1982**, *54*, 1. Reactions of Allylsilanes and Applications to Organic Synthesis ■ L.H. Sommer. *Stereochemistry, Mechanism and Silicon* McGraw Hill, New York **1965** ■ R.J.P. Corriu, C. Guerin, J.J.E. Moreau. *TSC* **1984**, *15*, 43. Stereochemistry at Silicon ■ J.L. Speier. *AOMC* **1979**, *17*, 407. Homogenous Catalysis of Hydrosilylation by Transition Metals ■ L.F. van Staden, D. Gravestock, D. Ager. *CSR* **2002**, *31*, 195. New Developments in the Peterson Olefination Reaction ■ J.B. Lambert. *ACR* **1999**, *32*, 183. The β -Effect of Silicon and Related Manifestations of σ -Conjugation ■ J. Ackermann. *CIUZ* **1987**, *21*, 121; **1989**, *23*, 86. Chemie und Technologie der Silicone I; II ■ P.D. Lickis. *AIC* **1995**, *42*, 147. The Synthesis and Structure of Silanols ■ R. West. *JOM* **1986**, *300*, 327. The Polysilane High Polymers ■ R.D. Miller, J. Michl. *CHR* **1989**, *89*, 1359. Polysilane High Polymers ■ I. Manners. *AC* **1996**, *108*, 1712. Polymere und das Periodensystem: Neue Entwicklungen bei anorganischen Polymeren ■ D. Seyferth. *JOM* **1975**, *100*, 237. The Elusive Silacyclopropanes ■ G. Fritz. *AC* **1987**, *99*, 1150. Carbosilane. ■ A.G. Brook, M.A. Brook. *AOMC* **1996**, *39*, 71. The Chemistry of Silanes ■ R. West. *ACR* **2000**, *33*, 704. Stable Silylenes ■ M. Kira. *JACS* **1999**, *121*, 9722. The First Stable Dialkylsilylene ■ P. Jutzi. *AOMC* **2003**, *49*, 1. Decamethylsilicocene: Synthesis, Structure, Bonding and Chemistry ■ R.J. McMahon. *CCR* **1982**, *47*, 1. Organometallic π -Complexes of Silacycles ■ T.J. Barton. *PAC* **1980**, *52*, 615. Reactive Intermediates from Organosilacycles ■ T.D. Tilley. *JACS* **2000**, *122*, 3097. Synthesis and Reactivity of η^5 -Silolyl-, η^5 -Germolyl- and η^5 -Germole Dianion Complexes of Zr and Hf ■ N. Tokitoh. *ACR* **2004**, *37*, 86. Progress in the Chemistry of Stable Metallaromatic Compounds of Heavier Group 14. Elements ■ B.J. Aylett. *AICR* **1982**, *25*, 1. Some Aspects of Silicon Transition-Metal Chemistry ■ E. Colomer, R.J.P. Corriu. *TOPC* **1981**, *96*, 79. Chemical and Stereochemical Properties of Compounds with Silicon- or Germanium-Transition Metal Bonds ■ L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin. *CHR* **1979**, *79*, 529. Formation and Properties of Unstable Intermediates Containing Multiple p_π - p_π Bonded Group. IVb Metals ■ H.F. Schaefer, III. *ACR* **1982**, *15*, 283. The Silicon-Carbon Double Bond: A Healthy Rivalry between Theory and Experiment ■ R. West. *AC* **1987**, *99*, 1231. Chemie der Silicium-Silicium Doppelbindung ■ S. Masamune. *AC* **1991**, *103*, 916. Verbindungen mit Si-Si-, Ge-Ge- und Sn-Sn-Doppelbindungen sowie gespannte Ringsysteme mit Si, Ge und Sn-Gersten ■ A. Sekiguchi. *AC* **2007**, *119*, 6716. Aromatizität von metallorganischen Verbindungen mit Gruppe-14-Elementen ■ M. Weidenbruch. *AC* **2003**, *115*, 2322. Dreifachbindungen bei schweren Hauptgruppenelementen: Acetylen- und Alkylidinanaloge der Gruppe 14 ■ M. Weidenbuch. *EJIC* **1999**, *373*. Some Si-, Ge-, Sn-, and Pb-Analogues of Carbenes, Alkenes, and Dienes ■ H. Sakurai. *AOMC* **1995**, *37*, 1. Cage and Cluster Compounds of Silicon, Germanium, and Tin ■ R. West, Y. Apeloig. *JACS* **1997**, *119*, 4972. A Solid-State ^{29}Si NMR and Theoretical Study of the Chemical Bonding in Disilenes ■ P. Jutzi. *AC* **2000**, *112*, 3953. Stabile Systeme mit Dreifachbindungen zu Silicium oder seinen Homologen: eine weitere Herausforderung ■ R. Okazaki, R. West. *AOMC* **1996**, *39*, 232. Chemistry of Stable Disilenes ■ H. Matsumoto. *OM* **1997**, *16*, 5386. Highly Stable Silyl Radicals ■ C.A. Reed. *ACR* **1998**, *31*, 325. The Silylium Ion Problem, R_3Si^+ , Bridging Organic and Inorganic Chemistry ■ A. Sekiguchi. *ACR* **2007**, *40*, 410. Stable Silyl, Germyl, and Stannyl Cations, Radicals, and Anions ■ J. Michl, Ed. *CHR* **1995**, *95*, 1135–1674. Silicon Chemistry ■ H. Vorbrüggen. *ACR* **1995**, *28*, 509. Adventures in Silicon-Organic Chemistry ■ N. Auner, J. Weiss, Eds. *Organosilicon Chemistry From Molecules to Materials* I **1994**, II **1996**, III **1998**, IV **2000**, Wiley-VCH, Weinheim (Münchener Silicontage I-IV) ■ I. N. Jung. *AOMC* **2004**, *50*, 145. Synthesis of Organosilicon Compounds by New Directions ■ R. Corriu. *JOM* **2003**, *686*, 32. Organosilicon Chemistry and Nanoscience.

8.2

■ W.P. Neumann. *NA W* **1981**, *68*, 354. Die organischen Verbindungen und Komplexe von Germanium, Zinn und Blei ■ K.C. Molloy, J.J. Zuckerman. *AICR* **1983**, *27*, 113. Structural Organogermanium Chemistry ■ J.B. Lambert. *JOC* **1988**, *53*, 5422. Zum β -Effekt in der germanium- und zinnorganischen Chemie ■ S. Nagase. *ACR* **1995**, *28*, 469. Polyhedral Compounds of the Heavier Group 14. Elements Si, Ge, Sn, Pb ■ N. Wiberg. *AC* **1996**, *108*, 1437 ($(t\text{-Bu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4$ die erste molekulare Germanium Verbindung mit einem Ge_4 -Tetraeder ■ J. Satge. *PAC* **1984**, *56*, 137. Reactive Intermediates in Organogermanium Chemistry ■ J. Satge. *AOMC* **1982**, *21*, 241. Multiply Bonded Germanium Species ■ W.P. Neumann. *CHR* **1991**, *91*, 34.

Germynes and Stannynes ■ M.F. Lappert. *JCS* **1986**, 2387. The Dimetalenes M_2R_4 [$M = \text{Ge, Sn}$; $R = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] ■ P.P. Power. *JACS* **2000**, 122, 650. Triple Bonding to Germanium: Characterization of Transition Metal Germynes ■ H. Grützmacher, T.F. Fässler. *CEJ* **2000**, 6, 2317. Topographical Analyses of Homonuclear Multiple Bonds between Main Group Elements.

8.3

■ J.A. Marshall. *Organotin Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. II ■ A.G. Davies. *Organotin Chemistry* 2nd Ed., VCH, Weinheim **2004** ■ M. Pereyre, J.P. Quintard, A. Rahm *Tin in Organic Synthesis* Butterworths, London **1987** ■ M. Pereyre, J.P. Quintard. *PAC* **1981**, 53, 2401. Organotin Chemistry for Synthetic Applications ■ C.J. Evans, S. Karpel, Eds. *JOML* **1985**, 16. Organotin Compounds in Modern Technology ■ L.R. Sita. *ACR* **1994**, 27, 191. Heavy-Metal Organic Chemistry: Building with Tin ■ P.A. Baguley, J.C. Walton. *AC* **1998**, 110, 3272. Flucht vor der Tyrannei des Zinns: auf der Suche nach metallfreien Radikalquellen ■ M. Veith, O. Recktenwald. *TOPC* **1982**, 104, 1. Structure and Reactivity of Monomeric, Molecular Tin(II) Compounds ■ J.W. Connolly, C. Hoff. *AOMC* **1981**, 19, 123. Organic Compounds of Divalent Tin and Lead ■ N. Wiberg, H. Nöth. *AC* **1999**, 111, 1176 ($t\text{-Bu}_3\text{Si}$) $_6\text{Sn}$: die erste molekulare Zinnverbindung mit einem Sn_6 -Prisma ■ U. Edlund. *CC* **1996**, 1279. On the Existence of Trivalent Stannyl Cations in Solution.

8.4

(См. также ссылки на работы по легким гомологам.)

■ A. Sebald, R.K. Harris. *OM* **1990**, 9, 2096 ^{207}Pb CP MAS NMR Study of Hexaorganodiplumbanes ■ D.S. Wright. *CSR* **1998**, 27, 225 p-Block Metallocenes: the other Side of the Coin.

9

■ H. Schmidbaur. *AOMC* **1976**, 14, 205. Pentaalkyls and Alkylidene Trialkyls of the Group V Elements ■ D. Hellwinkel. *TOPC* **1983**, 109, 1. Penta- and Hexaorganyl Derivatives of the Main Group V Elements ■ R. Okawara, Y. Matsumura. *AOMC* **1976**, 14, 187. Recent Advances in Organoantimony Chemistry ■ L.D. Freedman, G.O. Doak. *CHR* **1982**, 82, 15. Preparation, Reactions and Physical Properties of Organobismuth Compounds ■ A. J. Ashe III. *AOMC* **1990**, 30, 77. Thermochromic Distibines and Dibismuthines ■ H. J. Breunig. *CSR* **2000**, 29, 403. New Developments in the Chemistry of Organoantimony and Bismuth Rings ■ C. A. McAuliffe, W. Levason. *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*. Elsevier, Amsterdam **1979** ■ H. Suzuki, Y. Matano Eds. *Organobismuth Chemistry* Elsevier, Amsterdam **2001** ■ G. Märkl. *CIUZ* **1982**, 16, 139. Phosphabenzol und Arsabenzol ■ A. J. Ashe III. *TOPC* **1982**, 105, 125. The Group V Heterobenzenes: Arsabenzene, Stibabenzene and Bismabenzene ■ H. Sun, D. A. Hrovat, W. T. Borden. *JACS* **1987**, 109, 5275. Why are π -Bonds to Phosphorus More Stable towards Addition Reactions than π -Bonds to Silicon? ■ A. H. Cowley. *ACR* **1984**, 17, 386. Stable Compounds with Double Bonding between the Heavier Main-Group Elements ■ O. J. Scherer. *AC* **1985**, 97, 905. Niederkoordinierte P-, As-, Sb-, Bi-Mehrfachbindungssysteme als Komplexliganden ■ O. J. Scherer. *ACR* **1999**, 32, 751. P $_n$ and As $_n$ Ligands: A Novel Chapter in the Chemistry of Phosphorus and Arsenic ■ K. H. Whitmire. *AOMC* **1998**, 42, 2. Main-Group Transition-Metal Cluster Compounds of the Group 15. Elements ■ R. J. Angelici. *AC* **2007**, 119, 334. Cyaphide $\text{C}=\text{P}$: das Phosphor-Analogon des Cyanids, $\text{C}=\text{N}$.

10

P.D. Magnus. *COC* **1979**, 3, 491. Organic Selenium and Tellurium Compounds ■ T.G. Back. *Organoselenium Chemistry: A Practical Approach*. Oxford University Press, ■ H.J. Reich. *ACR* **1979**, 12, 22. Functional Group Manipulation Using Organoselenium Reagents ■ C. Paulmier. *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*. Pergamon Press, Oxford **1986** ■ H. Reich, in: W.S. Trahanowsky, Ed. *Oxidation in Organic Chemistry*. Academic Press, New York, Part C, **1978**, 1: Organoselenium Oxidations ■ T. Wirth. *AC* **2000**, 112, 3890. Organoselenchemie in der stereoselektiven Synthese ■ K. C. Nicolaou. *AC* **2000**, 112, 1126. New Selenium-Based Safety-Catch Linkers ■ T. Wirth, Ed. *TOPC* **2000**, 208. Organoselenium Chemistry: Modern Developments in Organic Synthesis ■ H. Fujihara, H. Mima. *JACS* **1995**, 117, 10153. Stabilization of RSe^+ and RTe^+ Cations ■ R. Bentley. *CHR* **2003**, 103, 1. Biomethylation of Selenium and Tellurium ■ S. Sato, N. Furukawa. *CCR* **1998**, 176, 483. Recent Progress in Hypervalent Organochalcogenuranes Bearing Four Carbon Ligands ■ K. Bechgaard et al. *JACS* **1981**, 103, 2440. Superconductivity in an Organic Solid: Bis(tetramethyltetraselenafulvalenium) Perchlorate (TMTSF) $_2\text{ClO}_4$ ■ H. Kobayashi, P. Cassoux. *CSR* **2000**, 29, 325. BETS as a Source of Molecular Magnetic Superconductors ■ G. Mugesh, H.B. Singh. *CSR*

2000, 29, 347. Synthetic Organoselenium Compounds as Antioxidants: Glutathione Activity ■ T. Masukawa in: S. Patai, Ed. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley, Chichester **1987**, Vol. 2, Ch. 9 ■ C.W. Nogueira. *CHR* **2004**, 104, 6255. Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Pharmacology.

11

■ B.H. Lipshutz. *Organocopper Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. VI ■ R.J.K. Taylor, Ed. *Organocopper Reagents. A Practical Approach*. Oxford University Press, **1994** ■ G.H. Posner. *An Introduction to Synthesis using Organocopper Reagents*. Wiley, New York **1980** ■ J.F. Normant. *PAC* **1978**, 50, 709. Stoichiometric versus Catalytic Use of Copper(I)-Salts in the Synthetic Use of Main Group Organometallics ■ J.F. Normant et al. *PAC* **1984**, 56, 91. Organocopper Reagents for the Synthesis of Saturated and α,β -Ethylenic Aldehydes and Ketones ■ P.E. Fanta. *SYN* **1974**, 9. Ullmann Biaryl Synthesis ■ G. Eglinton, W. McCrae. *AOC* **1963**, 4, 225–328. The Coupling of Acetylenic Compounds ■ T. Kauffmann. *AC* **1974**, 86, 321. Oxidative Kupplungen über Organokupfer-Verbindungen ■ P. Cadiot. *Coupling of Acetylenes*, in: H.G. Viehe, Ed. *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York **1969**, Kap. 9 ■ B.E. Rossiter. *CHR* **1992**, 92, 771. Asymmetric Conjugate Addition (of Organocuprates) ■ D.A. Evans. *THL* **1998**, 39, 2937. Synthesis of Diarylethers through Copper-Promoted Arylation of Phenols with Arylboronic Acids ■ N. Krause. *AC* **1997**, 109, 195. Regio- und stereoselektive Synthesen mit Organokupferreagentien ■ P.P. Power. *PIC* **1991**, 39, 75. The Structure of Organocuprates and Heteroorganocuprates and Related Species in Solution and in the Solid State ■ S. Woodward. *CSR* **2000**, 29, 393. Decoding the «Black Box» Reactivity that is Organocuprate Conjugate Addition Chemistry ■ E. Nakamura, S. Mori. *AC* **2000**, 112, 3902. Warum denn Kupfer? — Strukturen und Reaktionsmechanismen von Organocupratclustern in der Organischen Chemie ■ N. Krause. *AC* **1999**, 111, 83. Neues zu Struktur und Reaktivität von Cyanocupraten — das Ende einer alten Kontroverse. ■ H. Schmidham. *ACR* **1975**, 8, 62. Inorganic Chemistry with Ylids ■ H. Schmidham. *AC* **1983**, 95, 980. Phosphor-Ylide in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen: Eine Bestandesaufnahme ■ G.K. Anderson. *AOMC* **1982**, 20, 39. The Organic Chemistry of Gold ■ N. Rösch. *JACS* **1994**, 116, 8241. Stability of Main-Group Element-Centered Gold Cluster Cations ■ S.H. Strauss. *JCS* **2000**, 1. Copper^I and Silver^I Carbonyls. To be or not be nonclassical ■ G. Frenking, S.H. Strauss. *CEJ* **1999**, 5, 2573. Trends in Molecular Geometries and Bond Strengths of Homoleptic d¹⁰. Metal Carbonyl Cations [M(CO)_n]^{x+} (M^{x+} = Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺; n = 1–6): A Theoretical Study.

СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

12

■ N. V. Sidgwick. *The Electronic Theory of Valence*. Cornell University Press Ithaca **1927** ■ F. Mathey, A. Sevin. *Molecular Chemistry of the Transition Elements. An Introductory Course*. Wiley, Chichester **1996** ■ C. A. Tolman. *CSR* **1972**, 1, 337. The 16 and 18. Electron Rule in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis ■ J. A. Gladysz, Ed. *CHR* **1988**, 88, 991–1421 (Special Issue) Transition Metal Organometallic Chemistry ■ G. Frenking. *CCR* **2003**, 238–239, 55. Towards a Rigorously Defined Quantum Chemical Analysis of the Chemical Bond in Donor-Acceptor Complexes ■ M. Kaupp. *AC* **2001**, 113, 3642. Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d⁰-Systemen.

13.1

■ G. Wilkinson. *SCI* **1974**, 185, 109. The Long Search for Stable Transition Metal Alkyls ■ R.R. Schrock, G.W. Parshall. *CHR* **1976**, 76, 243 σ -Alkyl and σ -Aryl Complexes of the Group 4–7. Metals ■ W.A. Herrmann, F.E. Kühn. *ACR* **1997**, 30, 169. Organorhenium Oxides ■ H.W. Roesky. *CHR* **2003**, 103, 2579. Organometallic Oxides of Main Group and Transition Elements ■ J. Halpern. *ACR* **1982**, 15, 238. Determination and Significance of Transition-Metal-Alkyl Bond Dissociation Energies ■ T.J. Marks, Ed. *Bonding Energetics in Organometallic Compounds*. ACS Symposium Series No. 428, Washington D.C. **1990** ■ J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp. *CHR* **1990**, 90, 629. Transition Metal-Hydrogen and Metal-Carbon Bond Strengths: The Keys to Catalysis.

13.2

G.J. Kubas. *ACR* **1988**, 21, 120. Molecular Hydrogen Complexes: Coordination of a σ -Bond to Transition Metals ■ J. Halpern. *ICA* **1985**, 100, 41. Activation of C-H Bonds by Metal Complexes: Mechanistic, Kinetic and Thermodynamic Considerations ■ J.-Y. Saillard, R. Hoffmann. *JACS* **1984**, 106, 2006. C–H and

H—H Activation in Transition Metal Complexes and on Surfaces ■ W.D. Jones. *ACR* **2003**, *36*, 140. Isotope Effects in C—H Bond Activation Reactions by TM ■ M.I. Bruce. *AC* **1977**, *89*, 75. Cyclometallierungsreaktionen ■ J.D. Chappell, D.J. Cole-Hamilton. *POL* **1982**, *1*, 739. The Preparation and Properties of Metall-acyclic Compounds of the Transition Elements ■ O. Seitz. *NCH* **2001**, *49*, 777. TM-katalysierte Funktionalisierung von Alkanen ■ A.E. Shilov, G.B. Shulpin. *CHR* **1997**, *97*, 2879. Activation of C—H Bonds by Metal Complexes ■ M. Tilset. *CHR* **2005**, *105*, 2471. Mechanistic Aspects of C—H Activation by Pt Complexes ■ R.G. Bergman. *ACR* **1995**, *28*, 154. Selective Intermolecular C—H Bond Activation by Synthetic Metal Complexes in Homogeneous Solution ■ J.A. Labinger, J.E. Bercaw. *AC* **1998**, *110*, 2298. Oxidation von Alkanen durch elektropositive späte TM in homogener Lösung ■ J. J. Schneider. *AC* **1996**, *108*, 1132. Si—H- und C—H-Aktivierung durch TM-Komplexe: Gibt es bald auch isolierbare Alkankomplexe? ■ G. I. Nikonov. *AC* **2003**, *115*, 1375. Komplexierung von Si—Si- σ -Bindungen an Metallzentren ■ J.C. Weishaar. *ACR* **1993**, *26*, 213. Bare TM Atoms in the Gas Phase: Reaction of M⁺, and M²⁺ with Hydrocarbons ■ H. Schwarz, D. Schröder. *AC* **1995**, *107*, 2126. Aktivierung von C—H- und C—C-Bindungen durch «nackte» TM-Oxid-Kationen in der Gasphase ■ M. Brookhart, M. L. H. Green. *JOM* **1983**, *250*, 395. Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds ■ O. Eisenstein. *STBO* **2004**, *113*, 1. Agostic Interactions from a Computational Perspective: One Name, Many Interpretations ■ G.S. McGrady. *AC* **2004**, *116*, 1816. Agostische Wechselwirkungen in d⁰-Alkylmetallkomplexen ■ R. H. Crabtree. *AC* **1993**, *105*, 828. An TM koordinierte σ -Bindungen ■ Y. Fujiwara. *ACR* **2001**, *34*, 633 (844) Catalytic Functionalization of Arenes and Alkanes via C—H Bond Activation ■ G. Dyker. *AC* **1999**, *111*, 1809. TM-katalysierte Kupplungsreaktionen unter C—H-Aktivierung ■ D. Wolf. *AC* **1998**, *110*, 3545. Hohe Methanolausbeuten bei der Oxidation von Methan unter C—H-Aktivierung bei niedriger Temperatur ■ S. Murai. *ACR* **2002**, *35*, 826. Catalytic C—H/Olefin Coupling ■ Z. Lin. *CSR* **2002**, *31*, 239. Structural and Bonding Characteristics of Metal-Silane Complexes ■ G.J. Kubas. *AIC* **2004**, *56*, 127. Heterolytic Splitting of H—H, Si—H and other σ -Bonds on Electrophilic Metal Centers ■ D. Sames. *SCI* **2006**, *312*, 67. C—H Bond Functionalization in Complex Organic Synthesis ■ H.M.L. Davies. *AC* **2006**, *118*, 6574. Entwicklungen in der katalytischen enantioselektiven C—H Funktionalisierung ■ D. Milstein. *AC* **1999**, *111*, 918. Metallinsertion in C—C-Bindungen in Lösung ■ C. H. Jun. *CSR* **2004**, *33*, 610. Transition Metal-Catalyzed C—C Bond Activation ■ D. Milstein. *CHR* **2003**, *103*, 1759. Catalytic C—C Activation by Rhodium.

13.3

J.A. Morrison. *AOMC* **1993**, *35*, 211. Trifluormethyl-Containing Transition-Metal Complexes ■ R. Banerjee, Ed. *Chemistry and Biochemistry of B₁₂*, Wiley, New York **1999** ■ R.H. Abeles, D. Dolphin. *ACR* **1976**, *9*, 114. The Vitamins B₁₂: Coenzyme ■ R.G. Mathews. *ACR* **1991**, *34*, 681. Cobalamin-Dependent Methyltransferases ■ K.L. Brown. *CHR* **2005**, *105*, 2075. Chemistry and Enzymology of Vitamin B₁₂ ■ F.P. Guengerich, T.L. MacDonald. *ACR* **1984**, *17*, 9. Chemical Mechanisms of Catalysis by Cytochromes P 450. A Unified View. ■ P.R. Ortiz de Montellano, Ed. *Cytochrome P 450. Structure, Mechanism, and Biochemistry*. Plenum Press, New York **1995** ■ M. Newcomb. *ACR* **2000**, *33*, 449. Hypersensitive Radical Probes and the Mechanisms of Cytochrome P 450-Catalyzed Hydroxylation Reactions ■ I. Schlichting. *CHR* **2005**, *105*, 2253. Structure and Chemistry of Cytochrome P450 ■ E.L. Hegg. *ACR* **2004**, *37*, 775. Unraveling the Structure and Mechanism of Acetyl-Coenzyme A Synthase ■ M.A. Halcrow *Comprehensive Biological Catalysis* Academic Press, New York **1998**, Kap. 36 ■ J.C. Fontecilla-Camps. *AIC* **1999**, *47*, 283. Nickel-Iron-Sulfur Active Sites: Hydrogenase and CO Dehydrogenase ■ A.F. Kolodziej. *PIC* **1994**, *41*, 493. The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes ■ B. Jaun. *AC* **2006**, *118*, 3684. A Ni-Alkyl Bond in an Inactivated State of the Enzyme Catalyzing Methane Formation ■ K. W. Kramarz, J. Norton. *PIC* **1994**, *42*, 1. Slow Proton-Transfer Reactions in Organometallic and Bioinorganic Chemistry ■ A. A. Shteinman. *ACR* **1999**, *32*, 763. Oxygen Atom Transfer into C—H Bonds in Biological and Model Chemical Systems. Mechanistic Aspects ■ D. J. Lowe. *JACS* **1994**, *116*, 11624. First direct Evidence for a Mo—C Bond in a Biological System ■ N. Metzler-Nolte. *AC* **2006**, *118*, 1534. Neue Wirkungsmechanismen in der medizinischen. *OMC* ■ N. Metzler-Nolte. *Bioorganometallchemie*, Teubner, Wiesbaden **2008**.

14.1

■ G. Erker. *CTC* **1992**, *13*, 111. Planar-Tetracoordinate Carbon: Making Stable Anti-van't Hoff/ Le Bel Compounds ■ R. Nast. *CCR* **1982**, *47*, 89. Coordination Chemistry of Metal Alkynyl Compounds ■ R.P. Kingsborough, T.M. Swager. *PIC* **1999**, *48*, 123. Transition Metals in Polymeric π -Conjugated Organic Frameworks ■ J. Manna, K.D. John, M.D. Hopkins. *AOMC* **1995**, *38*, 79. The Bonding of Metal-Alkynyl Complexes ■ N.J. Long. *AC* **2003**, *115*, 2690. Metal-Alkynyl-CT-Komplexe: Synthesen und Materialien.

14.2

■ H. Fischer, F.R. Kreissl, U. Schubert, P. Hofmann, K.H. Dötz, K. Weiss *Transition Metal Carbene Complexes* VCH, Weinheim **1984** ■ R.R. Schrock. *ACR* **1979**, *12*, 98. Alkylidene Complexes of Niobium and Tantalum ■ W.A. Nugent, J.M. Mayer. *Metal-Ligand Multiple Bonds*. Wiley, New York **1988** ■ P.B. Armentrout, L.S. Sunderlin, E.R. Fisher. *IC* **1989**, *28*, 4436. Intrinsic Transition-Metal-Carbon Double-Bond Dissociation Energies: Periodic Trends in M^+-CH_3 . Bond Strengths ■ T.E. Taylor, M.B. Hall. *JACS* **1984**, *106*, 1576. Theoretical Comparison between Nucleophilic and Electrophilic Transition-Metal Carbenes, Using Generalized MO and CI Methods ■ C.F. Bernasconi. *CSR* **1997**, *26*, 299. Developing the Physical Organic Chemistry of Fischer Carbene Complexes ■ K.H. Dötz. *AC* **1984**, *96*, 573. Carben-komplexe in der organischen Synthese ■ F.Z. Dörwald. *Metal Carbenes in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **1999** ■ H.U. Reissig. *NCH* **1986**, *34*, 562. Methylenierungen mit Tebbe-Grubbs-Reagenzien ■ M. Brookhart, W.B. Studabaker. *CHR* **1987**, *87*, 411. Cyclopropanes from Reactions of Transition-Metal-Carbene Complexes with Olefins ■ H.G. Schmalz. *AC* **1994**, *106*, 311. Carbenchromkomplexe in der organischen Synthese: neuere Entwicklungen und Perspektiven ■ L.S. Hegedus. *ACR* **1995**, *28*, 299. Synthesis of Amino Acids and Peptides Using Chromium Carbene Complex Photochemistry ■ S.-T. Liu, K.R. Reddy. *CSR* **1999**, *28*, 315. Carbene Transfer Reactions Between Transition-Metal Ions ■ A.J. Arduengo, III. *ACR* **1999**, *32*, 913. Looking for Stable Carbenes: The Difficulty of Starting Anew ■ V.P.W. Böhm, W.A. Herrmann. *AC* **2000**, *112*, 4200. Das «Wanzlick-Gleichgewicht» ■ W. Herrmann, T. Weskamp, V.P.W. Böhm. *AOMC* **2002**, *48*, 1. Metal Complexes of Stable Carbenes ■ C. Bruneau. *ACR* **1999**, *32*, 311. Metal Vinylidenes in Catalysis.

14.3

■ H. Fischer, F.R. Kreissl, R.R. Schrock, U. Schubert, P. Hofmann, K. Weiss. *Carbyne Complexes* VCH, Weinheim **1988** ■ R. Schrock. *ACR* **1986**, *19*, 342. High-Oxidation-State Molybdenum and Tungsten Alkylidyne Complexes ■ W.R. Roper. *JOM* **1986**, *300*, 167. Platinum Group Metals in the Formation of Metal-Carbon Multiple Bonds ■ R.R. Schrock. *CC* **2005**, 2773. High Oxidation State Alkylidene and Alkylidyne Complexes.

14.4

F.A. Cotton. *PIC* **1976**, *21*, 1. Metal Carbonyls: Some New Observations in an Old Field ■ J.E. Ellis, W. Beck. *AC* **1995**, *107*, 2695. Neue Überraschungen aus der Chemie der Metallcarbonyle ■ E.R. Davidson. *ACR* **1993**, *26*, 628. The Transition Metal-Carbonyl Bond ■ P. Fantucci. *CIC* **1992**, *13*, 241. The Role of the d-Orbitals of the Phosphorus Atom in the Metal-Phosphine Coordination Bond ■ J.A. Connor. *TOPC* **1977**, *71*, 71. Thermochemical Studies of Organo-Transition Metal Carbonyl ■ L.R. Cox, S.V. Ley. *CSR* **1998**, *27*, 301. Tricarbonyliron Complexes: An Approach to Acyclic Stereocontrol ■ A.F. Hill. *AC* **2000**, *112*, 134 «Einfache» Rutheniumcarbonyle: neue Anwendungsmöglichkeiten der Hieber-Basenreaktion ■ I. Wender, P. Pino. *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 1 (1968), Vol. 2 (1977) Wiley, New York ■ G.R. Dobson. *ACR* **1976**, *9*, 300. Trends in Reactivity for Ligand-Exchange Reactions of Octahedral Metal Carbonyls ■ F. Basolo. *POL* **1990**, *9*, 1503. Kinetics and Mechanisms of CO Substitution of Metal Carbonyls ■ N. Leadbeater. *CCR* **1999**, *188*, 35. Enlightening Organometallic Chemistry: the Photochemistry of $Fe(CO)_5$ and the Reaction Chemistry of Unsaturated Iron Carbonyl Fragments ■ J.W. Hersberger, R.J. Klingler, J.K. Kochi. *JACS* **1982**, *104*, 3034; **1983**, *105*, 61. Electron-Transfer Catalysis ■ J.K. Kochi. *JOM* **1986**, *300*, 139. Electron Transfer and Transient Radicals in Organometallic Chemistry ■ D. Astruc. *AC* **1988**, *100*, 662. Elektrokatalyse in der Organübergangsmetallchemie ■ A.E. Stiegman, D.R. Tyler. *CIC* **1986**, *5*, 215. Reactivity of Seventeen- and Nineteen-Valence Electron Complexes in Organometallic Chemistry ■ S.H. Strauss, G. Frenking. *PIC* **2001**, *49*, 1. Nonclassical Metal Carbonyls ■ S.H. Strauss, G. Frenking. *CEJ* **1999**, *5*, 2573. Trends in Molecular Geometries and Bond Strengths of the Homoleptic d^{10} . Metal Carbonyl Cations $[M(CO)_n]^{+}$. A Theoretical Study ■ T.G. Spiro. *ACR* **2001**, *34*, 137. Is the CO Adduct of Myoglobin Bent, and does it Matter? ■ R. Bau et al. *ACR* **1979**, *12*, 176. Structures of Transition-Metal Hydride Complexes ■ R.G. Pearson. *CHR* **1985**, *85*, 41. The Transition Metal-Hydrogen Bond ■ J.P. Collman. *ACR* **1975**, *8*, 342. Disodium Tetracarbonylferrate — a Transition-Metal Analog of a Grignard Reagent ■ H. Werner. *AC* **1990**, *102*, 1109. Komplexe von CO und seinen Verwandten ■ P. Legzdins. *CHR* **1988**, *88*, 991. Recent Organometallic Nitrosyl Chemistry.

14.5

■ P.V. Broadhurst. *POL* **1985**, *4*, 1801. Transition Metal Thiocarbonyl Complexes.

14.6

■ E. Singleton, H.E. Oosthuizen. *AOMC* **1983**, 22, 209. Metal Isocyanide Complexes ■ L. Malatesta, F. Bonati *Isocyanide Complexes of Metals* Academic Press, New York **1969** ■ L. Weber. *AC* **1998**, 110, 1597. Homoleptische Isocyanidmetallate.

15.1

■ M. Herberhold *Metal π -Complexes* Vol. 2, Elsevier, Amsterdam **1974** ■ D.M.P. Mingos. *COMC* **1982**, 3, 1. Bonding of Unsaturated Organic Molecules to Transition Metals ■ G. Deganello. *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*. Academic Press, New York **1979** ■ F.G.A. Stone. *ACR* **1981**, 14, 318 «Ligand-Free» Platinum Compounds ■ G. Erker. *AOMC* **2004**, 50, 109. The (Butadiene)zirconocenes and Related Compounds ■ T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya, P.A. Dobosh. *JACS* **1983**, 105, 3396. Haptotropic Rearrangements of Polyene- ML_n Complexes ■ T.A. Albright. *ACR* **1982**, 15, 149. Rotational Barriers and Conformations in Transition-Metal Complexes ■ B. deBruin. *JACS* **2005**, 127, 1895. Ir/I(ethene): Metal or Carbon Radical? ■ D. J. Darensbourg, R. A. Kudarovsky. *AOMC* **1983**, 22, 132. The Activation of Carbon Dioxide by Metal Complexes ■ R. Noyori. *CHR* **1995**, 95, 259. Homogenous Hydrogenation of Carbon Dioxide ■ S. Ogo. *JCSO* **2006**, 4657. Catalytic CO_2 Hydrogenation under Aqueous Acidic Conditions ■ A. Behr. *AC* **1988**, 100, 681. Kohlendioxid als alternativer C1-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe ■ P. Braunstein. *CHR* **1988**, 88, 681. Reactions of Carbon Dioxide with Carbon-Carbon Bond Formation Catalysed by Transition-Metal Complexes ■ W. Leitner. *AC* **1994**, 106, 183. Ein Nickelkomplex zur photochemischen Aktivierung von CO_2 ■ K. Tanaka. *AIC* **1999**, 43, 409. Carbon Dioxide Fixation Catalyzed by Metal Complexes ■ W. Leitner. *ACR* **2002**, 35, 746. Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis ■ G. J. Kubas. *ACR* **1994**, 27, 183. Chemical Transformations and Disproportionation of Sulfur Dioxide on Transition Metal Complexes ■ R. Guillard Ed. [www.rsc.org/dalton/CO₂](http://www.rsc.org/dalton/CO2) CO_2 at Metal Centres.

15.2

■ N.E. Schore. *CHR* **1988**, 88, 1081. Transition-Metal-Mediated Cycloaddition Reactions of Alkynes in Organic Synthesis ■ K.P.C. Vollhardt. *AC* **1984**, 96, 525. Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloaddition: eine ausgereifte Synthesestrategie ■ H. Bönemann. *AC* **1985**, 97, 264. Organocobaltverbindungen in der Pyridinsynthese — ein Beispiel für Struktur-Wirkungsbeziehungen in der Homogenkatalyse ■ K.M. Nicholas. *ACR* **1987**, 20, 207. Chemistry and Synthetic Utility of Cobalt-Complexed Propargyl-Cations ■ P.L. Pauson. *TH* **1985**, 41, 5855. The Khand-Reaction ■ H.G. Schmalz. *AC* **1998**, 110, 955. Neue Entwicklungen der Pauson-Khand-Reaktion ■ U. Rosenthal. *ACR* **2000**, 33, 119. What do Titano- and Zirconocenes do with Diynes and Polyynes? ■ W.M. Jones. *AOMC* **1998**, 42, 147. Transition-Metal Complexes of Arynes, Strained Cyclic Alkynes, and Strained Cyclic Cumulenes.

15.3

■ G. Wilke et al. *AC* **1966**, 78, 157. Allyl-Übergangsmetall-Systeme ■ J. Tsuji. *JOM* **1986**, 300, 281 25. Years in the Organic Chemistry of Palladium ■ S.G. Davies, M.L.H. Green, D.M.P. Mingos. *TH* **1978**, 34, 3047. Nucleophilic Addition to Organotransition Metal Cations Containing Unsaturated Hydrocarbon Ligands — A Survey and Interpretation ■ A.J. Pearson. *ACR* **1980**, 13, 463. Tricarbonyl(diene)iron Complexes: Synthetically Useful Properties ■ A.J. Pearson. *Iron Compounds in Organic Synthesis*. Academic Press, New York **1994** ■ R.D. Ernst. *CIC* **1999**, 21, 285. Pentadienyl Ligands: Their Properties, Potential, and Contributions to Inorganic and Organometallic Chemistry ■ P.W. Jolly. *ACR* **1996**, 29, 544. From Hein to Hexene: Recent Advances in the Chemistry of Organochromium- π -Complexes.

15.4.2

■ A. Efraty. *CHR* **1977**, 77, 691. Cyclobutadiene Metal Complexes ■ R. Gleiter, D. Kratz *ACR* **1993**, 26, 311 «Super» Phanes ■ D. Seyferth. *OM* **2003**, 22, 2. (Cyclobutadiene)iron Tricarbonyl — A Case of Theory before Experiment.

15.4.3

■ G. Wilkinson. *JOM* **1975**, 100, 273. The Iron Sandwich. A Recollection of the First Four Months ■ P.L. Pauson. *PAC* **1977**, 49, 839. Aromatic Transition-Metal Complexes — the First 25. Years ■ N.J. Long. *Metallocenes. An Introduction to Sandwich Complexes*. Blackwell Science, Oxford **1998** ■ A. Togni, R. Haltermann, Eds. *Metallocenes. Synthesis—Reactivity—Applications* Vol. 1+2, Wiley-VCH, Weinheim **1998** ■ K.D. War-

ren. *STBO* **1976**, 27, 45. Ligand Field Theory of Metal Sandwich Complexes ■ M. Elian, D.M.P. Mingos, R. Hoffmann. *IC* **1976**, 15, 1148. Comparative Bonding Study of Conical Fragments ■ C. Janiak, H. Schumann. *AOMC* **1991**, 33, 291. Bulky or Supracyclopentadienyl Derivatives in Organometallic Chemistry ■ J. W. Lauher, R. Hoffmann. *JACS* **1976**, 98, 1729. Structure and Chemistry of Bis(cyclopentadienyl) ML_n Complexes (Bent Sandwiches) ■ J.C. Green. *CSR* **1998**, 27, 263. Bent Metallocenes Revisited ■ G. Erker. *CSR* **1999**, 28, 307. Using Bent Metallocenes for Stabilizing Unusual Coordination Geometries at Carbon ■ M. Herberhold. *AC* **1995**, 107, 1985. Verbogene Sandwich-Verbindungen: [1]Ferrocenophane und [1]Ruthenocenophane ■ H. Sitzmann. *CCR* **2001**, 214, 287. Maximum Spin Cyclopentadienyl Complexes of 3d Transition Metals ■ U. T. Müller-Westerhoff. *AC* **1986**, 98, 700 [m.m.]Metalocenophane ■ I. Manners. *AC* **2007**, 119, 5152. Gespannte Metallocenophane ■ I. Manners. *AOMC* **1995**, 37, 131. Ring-Opening Polymerization of Metallocenophanes: A New Route to Transition Metal-Based Polymers ■ M. J. Calhorda. *CCR* **2002**, 230, 49. Bonding and Structural Preferences of Indenyl Complexes ■ D.F. Shriver. *ACR* **1970**, 3, 231. Transition Metal Basicity ■ H. Werner. *AC* **1983**, 95, 932. Elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe — Metall-Basen par excellence ■ R.J. Angelici. *ACR* **1995**, 28, 51. Basicities of Transition-Metal Complexes ■ S. Henderson, R.A. Henderson. *APOC* **1987**, 23, 1. The Nucleophilicity of Metal-Complexes Toward Organic Molecules ■ R. Poli. *CHR* **1991**, 91, 509. Monocyclopentadienyl Halide Complexes of the d- and f-Block Elements ■ J. Okuda. *CIC* **1994**, 16, 185. Bifunctional Cyclopentadienyl Ligands in Organotransition Metal Chemistry ■ J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann. *JACS* **1976**, 98, 3219. Triple-Decker Sandwiches ■ H. Werner. *AC* **1977**, 89, 1. Neue Varietäten von Sandwich-Komplexen ■ K. Jonas. *PAC* **1984**, 56, 63; *AC* **1985**, 97, 292. Reactive Organometallic Compounds from Metallocenes ■ J. Schwartz. *PAC* **1980**, 52, 733. Organozirconium Compounds in Organic Synthesis: Cleavage Reactions of Carbon-Zirconium Bonds ■ E.-I. Negishi. *Organozirconium Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual*. 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. VIII ■ W.E. Watts. *JOML* **1979**, 7, 399. Ferrocenylcarbocations and Related Species ■ R. Beckhaus. *NCH* **1998**, 46, 611. Reaktivitätsprinzipien von Metallocenderivaten der frühen Übergangsmetalle ■ T. Hayashi, M. Kumada. *ACR* **1982**, 15, 395. Asymmetric Syntheses Catalyzed by Transition-Metal Complexes with Functionalized Chiral Ferrocenylphosphine Ligands ■ N.J. Long. *CSR* **2004**, 33, 313. The Synthesis and Catalytic Applications of Unsymmetrical Ferrocene Ligands ■ K.E. Dombrowski, W. Baldwin, J.E. Sheats. *JOM* **1986**, 302, 281. Metallocenes in Biochemistry, Microbiology and Medicine ■ N. Metzler-Nolte. *CHR* **2004**, 104, 5931. Biorganometallic Chemistry of Ferrocene ■ D. O'Hare, J.S.O. Evans. *CIC* **1993**, 14, 155. Organometallic Sandwich Compounds in Layered Lattices ■ D. Astruc. *ACR* **2000**, 33, 287. Electron and Proton Reservoir Complexes ■ P.D. Beer. *ACR* **1998**, 31, 71. Transition-Metal Receptor Systems for the Selective Recognition and Sensing of Anionic Guest Species ■ N.J. Long. *AC* **1995**, 107, 37 (905) Metallorganische Verbindungen für die nichtlineare Optik — ein Hoffnungstreif am Horizont ■ S. Di Bella. *CSR* **2001**, 30, 355. Second-order Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Complexes ■ J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff. *CHR* **1988**, 88, 210. Ferromagnetic Molecular Charge Transfer Complexes.

15.4.4

D. Astruc. *Modern Arene Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim **2002** ■ M. Randic. *CHR* **2003**, 103, 3449. Aromaticity of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons ■ D. Seyferth. *OM* **2002**, 21, 1520, 2800. Bis(benzene)chromium ■ W.E. Silverthorn. *AOMC* **1975**, 13, 47. Arene Transition Metal Chemistry ■ K.J. Klabunde. *TMC* **1979**, 4, 1. π -Arene Complexes of the Group VIII Transition-Metals ■ M.L.H. Green. *JOM* **1980**, 200, 119. The Use of Atoms of the Group IV, V, VI Transition-Metals for the Synthesis of Zerovalent Arene Compounds ■ U. Zenneck. *CIUZ* **1993**, 27, 208. Die Chemie freier Metallatome ■ D. Clack, K.D. Warren. *STBO* **1980**, 39, 1. Metal-Ligand Bonding in 3d Sandwich Complexes ■ E.L. Muetterties, T.A. Albright. *CHR* **1982**, 82, 499. Structural, Stereochemical and Electronic Features of Arene-Metal Complexes ■ T. Marks, F.G.N. Cloke. *JACS* **1996**, 118, 627. Bonding Energetics in Zerovalent Lanthanide, Group 3, Group 4 and Group 6. Bis(arene)sandwich Complexes ■ U. Zenneck. *AC* **1995**, 107, 59. Einkernige Tris(aren)metall-Komplexe ■ P. Kündig. *TOMC* **2004**, 7. *TM* Arene π -Complexes in Organic Synthesis and Catalysis ■ C. Bolm. *CSR* **1999**, 28, 51. Planar Chiral Arene Chromium(0) Complexes: Potential Ligands for Asymmetric Catalysis ■ B.F. Vögtle. *TOPC* **1994**, 172, 41. Cyclophane π -Complexes ■ D. Astruc, J.-Y. Saillard. *JACS* **1998**, 120, 11693. First 17,18,19-Electron Triads of Stable Isostructural Organometallic Complexes: [(Arene) $Fe(C_5R_5)_2$] $^{2+,+0}$ ■ K. Kaya. *JPC A* **1997**, 101, 5360. Why do Vanadium Atoms Form Multiple-Decker Sandwich Clusters with Benzene Molecules Efficiently? ■ R. Gabbai. *JACS* **2000**, 122, 8335. μ_2 - η^2 : η^2 : η^2 : η^2 : η^2 : η^2 A New Bonding Mode for Benzene ■ H. Taube. *IC* **1981**, 20, 457. Aqua Chemistry of Monoarene Complexes of Osmium(II) and Ruthenium(II) ■ W.D. Harman. *CHR* **1997**, 97, 1953. The Activation of Aromatic Mole-

cules with Pentammineosmium(II) ■ P.v.R. Schleyer. *JACS* **2000**, 122, 510. Does $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Complexation Reduce the Aromaticity of Benzene? ■ J. Kochi. *CM* **2001**, 20, 115. Electron Redistribution of Aromatic Ligands in $(\text{Arene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ Complexes. ■ M.L.H. Green. *CC* **2000**, 779. The Triple-Decker Sandwich $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ni}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^{2+}$ ■ D.A. Sweigart. *JCS* **1996**, 4493. The Versatile Chemistry of Arenemanganese Carbonyl Complexes ■ J.J. Schneider. *JOM* **1999**, 579, 139. Bimetallische Allylkomplexe poly-cyclischer Kohlenwasserstoffe ■ D.A. Sweigart. *CCR* **1999**, 187, 183. Electrophilic Reactivity of Coordinated Cyclic π -Hydrocarbons. ■ A. Hirsch. *AC* **1993**, 105, 1189. Die Chemie der Fullerene: ein Überblick ■ L. Echegoyen. *ACC* **1998**, 31, 593. Electrochemistry of Fullerenes and their Derivation ■ J.R. Bowser. *AOMC* **1994**, 36, 57. Organometallic Derivatives of Fullerenes ■ J.F. Nierengarten. *AC* **2001**, 113, 3061. Fullerene mit einem geöffneten Ring: eine ganz neue Klasse von Liganden für die supramolekulare Chemie ■ J.T. Park. *ACR* **2003**, 36, 78 [60] Fullerene-Metal Cluster Complexes: Novel Bonding Modes and Electronic Communication.

15.5

■ K.H. Pannell. *JHC* **1978**, 15, 1057. Heterocyclic π -Complexes of the Transition Metals ■ F.H. Mathey, J. Fischer, J.H. Nelson. *STBO* **1983**, 55, 153. Complexing Modes of the Phosphole Moiety ■ M.O. Senge. *AC* **1996**, 108, 2051 π -Pyrrol-Metallkomplexe — der fehlende Koordinationstyp für Metall-Porphyrin-Wechselwirkungen ■ F. Mathey. *CIC* **1992**, 13, 61. Unsaturated Four-Membered Phosphorus-Carbon Rings: From Organic to Coordination Chemistry ■ A.J. Ashe III. *AOMC* **1996**, 39, 325. Diheteroferrocenes and Related Derivatives of the Group 15. Elements: As, Sb, Bi ■ U. Zenneck. *AC* **2000**, 112, 2174. P_6 -Manganocen und P_3 -Cymantren ■ P. LeFloch, F. Mathey. *CCR* **1998**, 178–180, 793. Transition Metals in Phosphinine Chemistry ■ F. Mathey. *AC* **2000**, 112, 1893. Dianionic Homoleptic Biphosphinine Complexes of Group 4. Metals ■ F. Mathey, P. LeFloch. *CM* **2000**, 19, 2941. Biphosphinine Rhodium(-I) and Cobalt(-I) Complexes ■ N. Mezaillies, F. Mathey, P. LeFloch. *PIC* **2001**, 49, 455. The Coordination Chemistry of Phosphinines: Their Polydentate and Macrocyclic Derivatives ■ R.N. Grimes. *CCR* **1979**, 28, 47. Metal Sandwich Complexes of Cyclic Planar and Pyramidal Ligands Containing Boron ■ G.E. Herberich. *JOM* **1987**, 319, 9. (η^5 -Borol)metall-Komplexe ■ W. Siebert. *AOMC* **1993**, 35, 187. Di- und Trinuclear Metal Complexes of Diborahetero-cycles ■ G.E. Herberich. *OM* **1997**, 16, 3751. 1-Methylboratabenzene Complexes of Ti, Zr, and Hf ■ A.J. Ashe, G.C. Bazan. *OM* **1997**, 16, 2492. (1-Phenyl-boratabenzene)zirconium Complexes: Tuning the Reactivity of an Olefin Polymerization Catalyst ■ G.C. Bazan. *JACS* **2000**, 122, 1371. Electron-Donating Properties of Boratabenzene Ligands ■ J. Heck. *IC* **1996**, 35, 7863. $[(1\text{-Ferrocenyl-}\eta^6\text{-boratabenzene})(\eta^5\text{-CpCo})]^+$: A New Heterobimetallic Basic. *NLO Chromophor* ■ L. J. Wright. *JCS* **2006**, 1821. Metallabenzenes and Metallabenzonoids ■ G. Jia. *ACR* **2004**, 37, 479. Progress in the Chemistry of Metallabenzynes.

16

H. Vahrenkamp. *CIUZ* **1974**, 8, 112. Bindungen zwischen Metallen ■ F.A. Cotton. *JCE* **1983**, 60, 713. Multiple Metal-Metal Bonds ■ F.A. Cotton, R.A. Walton. *Multiple Bonds between Metal Atoms* 2nd Ed., Oxford University Press **1993** ■ F.A. Cotton, D.G. Nocera. *ACR* **2000**, 33, 483. The Whole Story of the Two-Electron Bond, with the δ Bond as a Paradigm ■ J.P. Collman. *AC* **2002**, 114, 4121. Heterodinuclear Ibergangsmetallkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen ■ M. Gerloch. *PIC* **1979**, 26, 1. A Local View in Magnetochemistry ■ M.H. Chisholm, Ed. *Reactivity of Metal-Metal Bonds* ACS Symposium Series No. 155, Washington D.C. **1981**. ■ D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams, Eds. *The Chemistry of Metal Cluster Compounds* VCH, Weinheim **1990** ■ P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby, Eds. *Metal Clusters in Chemistry* Vol. 1–3, Wiley-VCH, Weinheim **1999**; в особенности разд. 4.7: L. Jos de Jongh, Physical Properties of Metal Cluster Compounds. Model Systems for Nanosized Metal Particles; разд. 7: J. Lewis, Retrospective and Prospective Considerations in Cluster Chemistry ■ B. Walther. *ZCH* **1986**, 26, 421. Metallclusterverbindungen — Chemie und Bedeutung; Synthese, Struktur, Bindung ■ D.M.P. Mingos, D.J. Wales *Introduction to Cluster Chemistry* Prentice Hall, Englewood Cliffs **1990** ■ D.M.P. Mingos. *CHR* **1990**, 90, 383. Bonding Models for Ligated and Bare Clusters ■ D.M.P. Mingos, Ed. *STBO* **1997**, 87, 1–193. Structural and Electronic Paradigms in Cluster Chemistry ■ S.M. Owen. *POL* **1988**, 7, 253. Electron Counting in Clusters: A View of the Concepts ■ B.F.G. Johnson, Ed. *POL* **1984**, 3, 1277. Recent Advances in the Structure and Bonding of Cluster Compounds ■ F.G.A. Stone. *AC* **1984**, 96, 85. Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobalbeziehung ■ H. Wadepohl. *AC* **2002**, 114, 4394. Hypoelektronische Dimetallaborane ■ H. Vahrenkamp. *AOMC* **1983**, 22, 169. Basic Metal Cluster Reactions ■ W.E. Geiger, N.H. Connolly. *AOMC* **1985**, 24, 87. The Electron-Transfer Reactions of Polynuclear Organotransition Metal Complexes ■ M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer, Eds. *Physical Organometallic Chemistry* Vol. 2: в частности, P. Zanello. *Structure and Electrochemistry of Transition-Metal Carbonyl-Clusters with In-*

terstitial or Semi-Interstitial Atoms: Contrast between Nitrides or Phosphides and Carbides, Wiley, Chichester **2002** ■ B.F.G. Johnson, R.E. Benfield. *TSC* **1981**, 12, 253. Stereochemistry of Transition Metal Carbonyl Clusters ■ B.F.G. Johnson, J. Lewis. *AICR* **1981**, 24, 225. Transition-Metal Molecular Clusters ■ P. Chini. *JOM* **1980**, 200, 37. Large Metal Carbonyl Clusters ■ M.G. Humphrey. *AOMC* **2000**, 46, 47. «Very Mixed»-Metal Carbonyl Clusters ■ B.F.G. Johnson, D. Braga. *CHR* **1994**, 94, 1585. Arene Clusters. ■ K.H. Whitmire. *AOMC* **1998**, 42, 2. Main-Group Transition-Metal Cluster Compounds of the Group 15. Elements ■ H.D. Kaesz. *JOM* **1980**, 200, 145. An Account of Studies into Hydrido-Metal Complexes and Cluster Compounds ■ W.L. Gladfelter. *AOMC* **1985**, 24, 41. Organometallic Metal Clusters Containing Nitrosyl and Nitrido Ligands ■ J.C. Bradley. *AOMC* **1983**, 22, 1. The Chemistry of Carbido-Carbonyl Clusters ■ B.R. Heaton. *JCS* **1995**, 1985. Solution and Solid-State. *NMR* Studies on Interstitial Atoms within Transition-Metal Carbonyl Clusters ■ E.L. Muetterties. *SCI* **1977**, 196, 839. Molecular Metal Clusters ■ G. Pacchioni, N. Rösch. *ACR* **1995**, 28, 390. Carbonylated Nickel Clusters: From Molecules to Metals ■ R.D. Adams, F.A. Cotton, Eds. *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*. Wiley-VCH, New York **1998** ■ G. Süss-Fink *AOMC* **1993**, 35, 41. Transition Metal Clusters in Homogeneous Catalysis ■ G. Schmid. *JCS* **1998**, 1077. The Role of Big Metal Clusters in Nanoscience ■ M. Green. *CC* **2005**, 3002. Organometallic Based Strategies for Metal Nano-crystal Synthesis.

17

■ W.J. Evans. *AOMC* **1985**, 24, 131. Organometallic Lanthanide Chemistry ■ C.J. Schaverien. *AOMC* **1994**, 36, 283. Organometallic Chemistry of Lanthanoids ■ W.A. Herrmann. *TOPC* **1996**, 179, 1. Features of Organolanthanide Complexes ■ H. Schumann. *CHR* **1995**, 95, 865. Synthesis, Structure and Reactivity of Organometallic π -Complexes of the Rare Earths in the Oxidation State Ln^{3+} with Aromatic Ligands ■ K. Mashima. *JCS* **1999**, 3899. Novel Synthesis of Lanthanoid Complexes Starting from Metallic Lanthanoid Sources ■ T.J. Marks. *PIC* **1979**, 25, 223. Chemistry and Spectroscopy of f-Element Organometallics ■ T.J. Marks. *OM* **1985**, 4, 352. Organo-f-Element Thermochemistry ■ C.J. Burns, B.E. Bursten. *CC* **1989**, 9, 61. Covalency in f-Element Organometallic Complexes: Theory and Experiment ■ T.R. Cundari, Ed. *Computational Organometallic Chemistry*. Marcel Dekker, New York **2001**, Ch. 14: B.E. Bursten, *Electronic Structure of Organoactinide Complexes via Relativistic DFT* ■ F.G.N. Cloke. *CC* **1998**, 797. The First Stable Scandocene ■ D. Seyferth. *OM* **2004**, 23, 3562. «Uranocene» ■ N.M. Edelstein. *JACS* **1996**, 118, 13115. The Oxidation State of Ce in the Sandwich Molecule Cerocene (XANES-Study) ■ B. Kanellakopulos. *POL* **1996**, 15, 1503. Oxo-Bridged Bimetallic Organouranium: $\text{Cp}_3\text{U}-\text{O}-\text{UCp}_3$ ■ E. Carmona. *CEJ* **1999**, 5, 3000. Carbon Monoxide and Isocyanide Complexes of Trivalent Uranium ■ G.B. Deacon, Q. Shen. *JOM* **1996**, 511, 1. Complexes of Lanthanoids with Neutral π -Donor Ligands (Alkene, Alkyne, Arene) ■ P.W. Roesky. *EJIC* **2001**, 1653. Substituted Cyclooctatetraenes as Ligands in f-Metal Chemistry ■ F.T. Edelmänn. *AC* **1995**, 107, 2647. Cyclopentadienylfreie Organolanthanoidchemie ■ F.T. Edelmänn. *AC* **1995**, 107, 1071. Buckyballs mit Inhalt: Neues von den endohedralen Metallofullerenen der Lanthanoide ■ P.L. Watson, G.W. Parshall. *ACR* **1985**, 18, 51. Organolanthanoids in Catalysis ■ K. Mikami. *AC* **2002**, 114, 3705. «Asymmetrische» Katalyse mit Lanthanoidkomplexen ■ F.T. Edelmänn. *CIC* **1997**, 19, 153. Organolanthanides in Materials Science ■ P. O'Brien. *Precursors for Electronic Materials*, in: D. W. Bruce, D. O'Hare, Eds. *Inorganic Materials*. Wiley, Chichester **1992**, Ch. 9 ■ W. J. Evans. *IC* **2007**, 46, 3435. The Importance of Questioning Scientific Assumptions: Some Lessons from f-Element-Chemistry.

18

■ N. Krause. *Metallorganische Chemie. Selektive Synthesen mit metallorganischen Verbindungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1996** ■ L.S. Hegedus. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* 2nd Ed., University Science Books, Sausalito ■ M. Beller, C. Bolm, Eds. *Transition Metals for Organic Synthesis. Building Blocks and Fine Chemicals* 2nd Ed., Vol. 1+2 (60 kompakte Einführungen, umfangreiche Literaturverweise) Wiley-VCH, Weinheim **2004** ■ S.E. Gibson, Ed. *Transition Metals in Organic Synthesis. A Practical Approach*. Oxford University Press, Oxford **1997** (detaillierte Arbeitsvorschriften) ■ C. Masters *Homogeneous Transition-Metal Catalysis — a Gentle Art* Chapman and Hall, London **1981** ■ H. Alper. *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* Vol. 1 (**1976**), Vol. 2 (**1978**), Academic Press, New York ■ S.G. Davies. *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*. Pergamon Press, Oxford **1982** ■ A. deMeijere, H. Tom Dieck, Eds. *Organic Synthesis via Organometallics* Vol. 1, Springer, Berlin **1987** ■ H. Werner, G. Erker, Eds. *Organic Synthesis via Organometallics* Vol. 2, Springer, Berlin **1989** ■ K.H. Dötz, R.W. Hoffmann, Eds. *Organic Synthesis via Organometallics* Vol. 3, Vieweg, Braunschweig **1991** ■ M.L.H. Green, S.G. Davies. *Organometallic Chemistry and Organic Synthesis*. RSC, London **1988** ■ S.-I. Murahashi, S.G. Davies, Eds. *Transition Metal Catalysed Reactions*. Black-

well Science, Oxford **1999** ■ J. Tsuji. *Palladium Reagents and Catalysts*. Wiley, Chichester **1995** ■ A. deMeijere, Ed. *CHR* **2000**, 100, 2739–3282. Organometallics in Organic Synthesis (Special Issue) ■ B.M. Trost. *ACR* **1995**, 107, 285. Atomökonomie — eine Herausforderung in der Organischen Chemie: die Homogenkatalyse als wegweisende Methode ■ B.M. Trost. *ACR* **2002**, 35, 695. On Inventing Reactions for Atom Economy ■ P.W.N.M. van Leeuwen, K. Morokuma, J.H. van Lenthe, Eds. *Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis*. Kluwer, Dordrecht **1995** ■ *Catalysis & Catalyzed Reactions*. Royal Society of Chemistry, Cambridge **2001** — (ежемесячный реферативный журнал с 200 графическими абстрактами и 100 оригинальными статьями) ■ K.-H. Hellwich. *Stereochemie — Grundbegriffe*. Springer, Berlin **2002** ■ A. von Zelewsky. *Stereochemistry of Coordination Compounds*. Wiley, Chichester **1996** ■ E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Eds. *Comprehensive Asymmetric Catalysis* Vol. I—III, Springer, Berlin **1999** ■ B.S. Bosnich. *TSC* **1981**, 12, 119. Asymmetric Synthesis Mediated by Transition Metal Complexes ■ K.N. Houk, B. List, Eds. *ACR* **2004**, 37, 487–631. Asymmetric Organo-catalysis ■ W.S. Knowles. *ACR* **1983**, 16, 106. Asymmetric Hydrogenation ■ H. Brunner. *AC* **1999**, 111, 1248. Optisch aktive metallorganische Verbindungen der Übergangselemente mit chiralen Metallatomen ■ M. Nogradi. *Stereoselective Synthesis*. VCH, Weinheim **1987** ■ R. Noyori. *SCI* **1990**, 248, 1194. Chiral Metal Complexes as Discriminating Molecular Catalysts ■ R. Noyori *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis* Wiley, New York **1994** ■ I. Ojima, Ed. *Catalytic Asymmetric Synthesis*. VCH, Weinheim **1993** ■ J.M.J. Williams. *Catalysis in Asymmetric Synthesis*. Academic Press, Sheffield **1999** ■ J.M. Brown. *CSR* **1993**, 22, 25. Selectivity and Mechanism in Catalytic Asymmetric Synthesis ■ K.B. Lipkowitz. *ACR* **2000**, 55, 555. Atomistic Modeling of Enantioselective Binding ■ C.S. Foote, Ed. *ACR* **2000**, 33, 323–440. Catalytic Asymmetric Synthesis (Special Issue) ■ H.U. Blaser, E. Schmidt, Eds. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley-VCH, Weinheim **2003** ■ M. Lautens. *CHR* **1996**, 96, 49. Transition-Metal Mediated Cycloaddition Reactions ■ H.-W. Frühaufer. *CHR* **1997**, 97, 523. Metal-Assisted Cycloaddition Reactions in Organotransition Metal Chemistry ■ F.Z. Dörwald. *Metal Carbenes in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim **1999** ■ A.J. Pearson. *Iron Compounds in Organic Synthesis*. Academic Press, London **1994** ■ N.G. Connelly. *CSR* **1989**, 18, 153. Synthetic Applications of Organotransition-Metal Redox Reactions ■ D.M. Roundhill. *AOMC* **1995**, 38, 155. Organotransition-Metal Chemistry and Homogeneous Catalysis in Aqueous Solution ■ F. Joó, *Aqueous Organometallic Catalysis*. Kluwer, Dordrecht **2001** ■ B. Cornils, W.A. Herrmann, Eds. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis. Concepts and Applications* 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim **2004** ■ T. Welton. *AOMC* **2004**, 50, 251. Palladium Catalyzed Reactions in Ionic Liquids ■ W. Leitner. *ACR* **2002**, 35, 746. Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis ■ F.R. Hartley. *Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts* Reidel, Dordrecht **1985** ■ E. Lindner. *AC* **1999**, 111, 2289. Chemie in Interphasen — ein neuer Weg für die metallorganische Synthese und Katalyse ■ J.-M. Basset. *AC* **2003**, 115, 164. Homogene und heterogene Katalyse: Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie ■ M. Moreno-Mañas. *ACR* **2003**, 36, 638. Formation of C-C Bonds under Catalysis by TM Nanoparticles ■ B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* 2nd Ed., VCH, Weinheim **2002** ■ B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Muhler, C.-H. Wong, Eds. *Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia* 3rd Ed., Wiley-VCH, Weinheim **2007** ■ G.W. Parshall. *JMC* **1978**, 4, 243. Industrial Applications of Homogeneous Catalysis. A Review ■ J. Falbe, H. Bahrmann. *CIUZ* **1981**, 15, 37. Homogene Katalyse in der Technik ■ C.P. Casey, Ed. *JCE* **1986**, 63, 188. Symposium: Industrial Applications of Organometallic Chemistry and Catalysis ■ W. Keim. *AC* **1990**, 102, 251. Nickel: Ein Element mit vielfältigen Eigenschaften in der technisch-homogenen Katalyse ■ J. Tsuji. *SYN* **1990**, 739. Expanding Industrial Applications of Palladium Catalysts.

18.2

■ J. Tsuji. *Palladium Reagents and Catalysts*. Wiley, Chichester **2004** ■ L.S. Hegedus, *Organopalladium Chemistry*, in: M. Schlosser, Ed. *Organometallics in Synthesis. A Manual* 2nd Ed., Wiley, Chichester **2002**, Ch. X ■ N. Miyaura, Ed. *TOPC* **2002**, 219, 1–248. Cross-Coupling Reactions. A Practical Guide (mit Arbeitsvorschriften) ■ F. Diederich, A. DeMeijere, Eds. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim **2004** ■ R.F. Heck. *ACR* **1979**, 12, 146. Palladium-Catalyzed Reactions of Organic Halides with Olefins ■ E. Negishi. *CHR* **2003**, 103, 1979. Palladium-Catalyzed Alkynylation ■ W. Cabri. *ACR* **1995**, 28, 2. Recent Developments and New Perspectives in the Heck Reaction ■ G.T. Crisp. *CSR* **1998**, 27, 427. Recent Developments on the Mechanism of the Heck Reaction and their Implications for Synthesis ■ I.P. Beletskaya. *CHR* **2000**, 100, 3009. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis ■ C. Amatore. *ACR* **2000**, 33, 314. Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions ■ O. Reiser. *AC* **1993**, 105, 576. Palladium-katalysierte, enantioselektive

tive allylische Substitution ■ C. Moberg. *ACR* **2004**, 37, 159. Molybdenum Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylations ■ C.A. Tolman. *JCE* **1986**, 63, 199. Hydrocyanation ■ G.C. Fu. *AC* **2002**, 114, 4351. Palladiumkatalysierte Kupplungen von Arylchloriden ■ M. Lemaire. *CR* **2002**, 102, 1359. Aryl-Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullman Reaction ■ S.P. Stanforth. *TH* **1998**, 54, 263. Catalytic Cross-coupling Reactions in Biaryl Synthesis ■ I. Cepanec. *Synthesis of Biaryls*. Elsevier, Oxford **2004**.

18.3

■ I.P. Beletskaya. *CHR* **2004**, 104, 3079. Transition-Metal-Catalyzed Addition of Heteroatom-Hydrogen Bonds to Alkynes ■ J.F. Hartwig. *ACR* **1998**, 31, 852. Carbon-Heteroatom Bond-Forming Reductive Eliminations of Amines, Ethers, and Sulfides ■ S.L. Buchwald. *ACR* **1998**, 31, 805. Rational Development of Practical Catalysts for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation ■ S. Doye. *CSR* **2003**, 32, 104. The Catalytic Hydroamination of Alkynes ■ T.J. Marks. *ACR* **2004**, 37, 673. Organolanthanide-Catalyzed Hydroamination ■ T.J. Marks. *OM* **1994**, 13, 439. Organolanthanoide — Catalyzed C-N Bond Formation: Regiospecific Cyclization of Aminoalkynes ■ S.Höger. *CIUZ* **2001**, 35, 102. Die Palladium-katalysierte Bildung von Arylaminen und -ethern ■ D.S. Matteson. *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*. Springer, Berlin **1995** ■ H. Grützmaier, T. Ziegler. *CM* **2000**, 19, 2097. Comparative Density Functional Study of Associative and Dissociative Mechanisms in the Rhodium(I)-Catalyzed Olefin Hydroboration Reaction ■ J.L. Speier. *AOMC* **1979**, 17, 407. Homogeneous Catalysis of Hydrosilylation by Transition Metals ■ I.E. Marko. *SCI* **2002**, 298, 204. Platinum(0)-Carbene Complexes as Hydrosilylation Catalysts ■ M.A. Brook. *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*. Wiley, New York **2000**, Ch. 12.8. Hydrosilylation ■ B. Marciniak, J. Gulinski, W. Urbaniak, Z.W. Kornetka. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation Chemistry*. Pergamon, Oxford **1992**.

18.4

■ R.A. Sheldon, J.K. Kochi. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Academic Press, New York **1981** ■ J.E. Baekvall. *ACR* **1983**, 16, 335. Palladium in Some Selective Oxidation Reactions ■ A. Gansäuer. *AC* **1997**, 109, 2701. Eine neue Methyltrioxorhenium-katalysierte Epoxidierung von Olefinen.

18.5

■ S. Otsuka. *JACS* **1978**, 100, 3942. Intermediates Bearing on the Water Gas Shift Reaction Catalyzed by Platinum(0) Complexes ■ P.C. Ford. *AOMC* **1988**, 28, 139. Nucleophilic Activation of Carbon Monoxide: Applications to Homogeneous Catalysis by Metal Carbonyls of the Water Gas Shift and Related Reactions ■ R. Ziesel. *AC* **1991**, 103, 863. Photokatalyse des Wassergas-Prozesses in homogener Phase unter Normalbedingungen durch kationische Ir(III)-Komplexe ■ L.A. Oro. *JOM* **1992**, 438, 337. Carbonmonoxide Activation by Poly(1-pyrazyl) boratoiridium Complexes (H_2O addition to CO) ■ R.B. King. *JOM* **1999**, 586, 2. Homogeneous Transition Metal Catalysis: From the Water Gas Shift Reaction to Nuclear Waste Vitrification ■ G. Frey. *OM* **1999**, 18, 2801. Theoretical Study of Gas-Phase Reactions of $Fe(CO)_5$ with OH^- and their Relevance for the Water Gas Shift Reaction ■ E.L. Muetterties, J. Stein. *CHR* **1979**, 79, 479. Mechanistic Features of Catalytic Carbon Monoxide Hydrogenation Reactions ■ C. Masters. *AOMC* **1979**, 17, 61. The Fischer-Tropsch Reaction ■ P. Maitlis. *CC* **1996**, 1. Heterogeneous Catalysis of C-C Bond Formation: Black Art or Organometallic Science?

18.7

■ R. Eisenberg. *JACS* **1994**, 116, 10548. Observation of New Intermediates on Hydrogenation Catalyzed by Wilkinson's Catalyst, Using Parahydrogen-Induced Polarization.

18.8

■ K. Stille, L.S. Hegedus. *OM* **1991**, 10, 1183. Platinum-Catalyzed Asymmetric Hydroformylation of Olefins with (-)-*BPPM*/ $SnCl_4$ -Based Catalyst Systems (*BPPM*: a chiral diphosphane) ■ W.A. Herrmann. *AC* **1995**, 107, 893. Neues Verfahren zur Sulfonierung von Katalysator-Phosphanliganden (für die Zweiphasen-Prozessführung).

18.9

■ W. Bertleff, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5th Ed., VCH, Weinheim **1986**, A5, 217f.: «Repe Carbonylierung»; ibid A27, 437: «Repe Vinylierung» ■ A. Sgamellotti. *OM* **2000**, 19, 4104. Densitätsfunktionale Studie der Reppe Carbonylierung von Acetylen.

18.10

■ T.J. Katz. *AOMC* **1977**, 16, 283. The Olefin Metathesis Reaction ■ R.H. Grubbs. *COMC I* **1982**, Vol. 8, 499. Alkene und Alkyne Metathesis Reactions ■ R.H. Grubbs. *ACR* **1995**, 28, 446. Ring-Closing Metathesis and Related Processes in Organic Synthesis ■ R.H. Grubbs. *ACR* **2001**, 34, 18. The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story ■ A.M. Rouhi. *CEN* **2002**, 23, Dec, 29. Olefin Metathesis: Big-Deal Reaction; 34. Olefin Metathesis: The Early Days ■ P. Chen. *JACS* **2000**, 122, 8204. Mechanistic Studies of Olefin Metathesis by Ruthenium Carbene Complexes Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry ■ R.R. Schrock. *JOM* **1986**, 300, 249. On the Trail of Metathesis Catalysts ■ R.R. Schrock. *AC* **2003**, 115, 4740. Molybdän- und Wolf-ramimidoalkylenkomplex als effiziente Olefinmetathesekatalysatoren ■ R.R. Schrock. *CEJ* **2001**, 7, 945. Catalytic Asymmetric Olefin Metathesis ■ W.A. Herrmann. *AC* **1991**, 103, 1704. Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefinmetathese ■ H.G. Schmalz. *AC* **1995**, 107, 1981. Katalytische Ringschluß-Metathese: ein neues leistungsfähiges Konzept zur C—C-Verknüpfung in der organischen Synthese ■ S. Blechert. *AC* **1997**, 109, 2124. Die Olefinmetathese in der organischen Synthese ■ S. Blechert. *CIUZ* **2001**, 35, 24. Die Olefinmetathese — neue Katalysatoren vergrößern das Anwendungspotential ■ U.H.F. Bunz, R.D. Adams, Eds. *JOM* **2000**, 606, 1. Special Issue on Catalytic Metathesis of Organic Compounds ■ A. Fürstner, Ed. *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, *TOMC* **1998**, 1 ■ A. Fürstner. *AC* **2000**, 112, 3140. Olefinmetathese und mehr ■ A. Fürstner. *AC* **1998**, 110, 1758. Ringschlussmetathese in funktionalisierten Acetylen-Derivaten: ein neuer Weg zu Cycloalkinen ■ U. Bunz. *AC* **1999**, 111, 503. Alkinmetathese als neues Synthesewerkzeug: ringschließend, ringöffnend und acyclisch ■ T. J. Donohoe. *AC* **2006**, 118, 2730. Ringschlussmetathese, ein Schlüssel zur Arensynthese ■ R. H. Grubbs, Ed. *Handbook of Metathesis* Vol. 1–3, Wiley-VCH, Weinheim **2003** ■ U. Bunz. *ACR* **2001**, 34, 998. Poly(p-phenyleneethynylene)s by alkyne metathesis ■ S. Murai. *OM* **1996**, 15, 901. $PtCl_2$ -Catalyzed Conversion of 1,6- and 1,7-Enynes to 1-Vinyl-cycloalkenes ■ B.M. Trost. *JACS* **2000**, 122, 3801. An Asymmetric Synthesis via Enyne Metathesis ■ B. M. Trost. *ACR* **2002**, 35, 695. On Inventing Reactions for Atom Economy.

18.11

■ P. W. Jolly, G. Wilke. *The Organic Chemistry of Nickel* Vol. 1 (1974), Vol. 2 (1975), Academic Press, New York ■ G. Wilke. *AC* **1988**, 100, 190. Beiträge zur nickelorganischen Chemie ■ J. Montgomery. *ACR* **2000**, 33, 467. Nickel-Catalyzed Cyclizations, Couplings and Cycloadditions Involving Three Reactive Components ■ B.F. Straub. *CEJ* **2004**, 3081. Mechanism of Reppe's Nickel-Catalyzed Ethyne Tetramerization to Cyclooctatetraene: A DFT Study ■ B. Tieke. *Makromolekulare Chemie*. VCH, Weinheim **1997** ■ G. Luft. *CIUZ* **2000**, 34, 190. Hochdruckpolymerisation von Ethylen ■ H. Sinn, W. Kaminsky. *AOMC* **1980**, 18, 99. Ziegler-Natta Catalysis ■ L.L. Böhm. *AC* **2003**, 115, 5162. Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50. Jahre nach der Entdeckung ■ R. Mühlhaupt. *NCH* **1993**, 41, 1341. Neue Generationen von Polyolefinmaterialien. см. также. *NCH* **1995**, 43, 822. Metallocene industriell ■ M. Aulbach. *CIUZ* **1994**, 28, 197. Metallocene — maßgeschneiderte Werkzeuge zur Herstellung von Polyolefinen ■ G. Gink, R. Mühlhaupt, H.H. Brintzinger, Eds. *Ziegler Catalysts. Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*, Springer, Berlin **1995** (в частности, G.Wilke: «Karl Ziegler — The Last Alchemist») ■ A. Bottoni. *OM* **1998**, 17, 16. A Theoretical Study of Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis ■ V.R. Jensen. *OM* **1997**, 16, 2514. Quantum Chemical Investigation of Ethylene Insertion into the $Cr-CH_3$ Bond in $CrCl(H_2O)CH_3^+$ as a Model for Homogeneous Ethylene Polymerization ■ T. Ziegler. *OM* **2000**, 19, 2756. Polymerization Catalysts with d^n Electrons ($n = 1-4$): A Theoretical Study ■ T. Ziegler. *OM* **2001**, 20, 905. A DFT Study of the Competing Processes Occurring in Solution during Ethylene Polymerization by the Catalyst $(1,2-Me_2Cp)_2ZrMe^+$ ■ H.H. Brintzinger et al. *AC* **1995**, 107, 1255. Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren ■ A. Macchioni. *CHR* **2005**, 105, 2039. Ion Pairing in Transition Metal Organometallic Chemistry ■ R.F. Jordan. *JCE* **1988**, 65, 285. Cationic Metal-Alkyl Olefin Polymerization Catalysts ■ H.G. Alt, E. Samuel. *CSR* **1998**, 27, 323. Fluorenyl Complexes of Zirconium and Hafnium as Catalysts for Olefin Polymerization ■ M. Bochmann. *JCS D* **1996**, 255. Cationic Group 4. Metallocene Complexes and their Role in Polymerisation Catalysis: the Chemistry of Well Defined Ziegler Catalysts (сравнение циглеровских и лантаноидных катализаторов) ■ G. Erker. *ACR* **2001**, 34, 309. Homogeneous Single-Component Betaine Ziegler-Natta Catalysts Derived from (Butadiene) Zirconocene Precursors ■ J.A. Gladysz, Ed. *CHR* **2000**, 100, No. 4. Special Thematic Issue: Frontiers in Metal-Catalyzed Polymerization ■ L. Cavallo. *ACR* **2004**, 37, 231. Do New Century Catalysts Unravel the Mechanism of Stereocontrol of Old Ziegler-Natta Catalysts? ■ O. Starzewski. *AC* **2006**, 118, 1831. Donor-Acceptor Metallocene Catalysts for the Production of UHMW-PE (ultra-high molecular weight) ■ A. Sen. *ACR* **1993**, 26, 303.

Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed Alternating Copolymerization of Olefins with Carbon Monoxide ■ M. Brookhart. *JACS* **1996**, *118*, 4746. Mechanistic Studies of the Palladium(II)-Catalyzed Copolymerization of Ethylene with Carbon Monoxide ■ T. Ziegler. *JACS* **2005**, *127*, 8765. Theoretical Analysis of Factors Controlling the Nonalternating CO/C₂H₄ Copolymerisation ■ S. Mecking. *AC* **2001**, *113*, 4507. Olefinpolymerisation durch Komplexe späterer ÜM: ein Wegbereiter der Ziegler-Katalysatoren erscheint in neuem Gewand ■ V.C. Gibson. *CHR* **2003**, *103*, 283. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerisation Catalysis ■ R.H. Grubbs. *SCI* **2009**, *287*, 460. Neutral, Single-Component Nickel(II) Polyolefin Catalysts that Tolerate Heteroatoms ■ M. Brookhart. *OM* **1997**, *16*, 2005. Preparation of Linear α -Olefins Using Cationic Nickel(II) α -Diimine Catalysts ■ W.A. Herrmann, B. Cornils. *AC* **1997**, *109*, 1075. Metallorganische Homogenkatalyse — Quo vadis?

Литература на русском языке*

Книги

■ Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гильман, Ф. Рикенс. *Оловоорганические и германийорганические соединения*. М.: ИЛ, **1962** ■ Ю. Рохов, Д. Херд, Р. Льюис. *Химия металлоорганических соединений*. М.: ИЛ, **1963** ■ Г. Цейсс (ред.). *Химия металлоорганических соединений*. М.: Мир, **1964** ■ О.Ю. Охлобыстин. «Третья» химия (Элементоорганические соединения). М.: Наука, **1965** ■ П. Посон. *Химия металлоорганических соединений*. М.: Мир, **1970** ■ О.А. Реутов, И.П. Белецкая, В.И. Соколов. *Механизмы реакций металлоорганических соединений*. М.: Химия, **1972** ■ М. Грин. *Металлоорганические соединения переходных металлов*. М.: Мир, **1972** ■ Ю.А. Ольдекоп, Н.А. Майер. *Введение в элементоорганическую химию*. Минск: Наука и техника, **1973** ■ М. Лебр, П. Мазероль, Ж. Сатже. *Органические соединения германия*. М.: Мир, **1974** ■ Г.В. Лисичкин, А.Я. Юффа. *Гетерогенные металлокомплексные катализаторы*. М.: Химия, **1981** ■ Ф.А. Коттон, Р. Уолтон. *Кратные связи металл—металл*. М.: Мир, **1985** ■ С.П. Губин. *Химия кластеров. Основы классификации и строение*. М.: Наука, **1987** ■ Г.К. Боресков. *Гетерогенный катализ*. М.: Наука, **1988** ■ Ф. Хартли. *Закрепленные металлокомплексы: Новое поколение катализаторов*. М.: Мир, **1989** ■ Дж. Колмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Фимпе. *Металлоорганическая химия переходных металлов. Основы и применение*. М.: Мир, **1989** ■ Н. Гринвуд, А. Эрншо. *Химия элементов*. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, **2008** ■ Ж. Жауэн (ред.). *Биометаллоорганическая химия*. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, **2010** ■ *Химия элементоорганических соединений*. Интернет-книга Иркутского государственного университета: <http://www.chem.isu.ru/eos/index.html>

Некоторые обзорные статьи

■ О.Н. Темкин. *СОЖ* **1996**, №1, 57 «Каталитическая химия» ■ О.Н. Темкин. *СОЖ* **1996**, № 10, 42. Промышленный катализ и экологические безопасные технологии ■ Э.А. Караханов. *СОЖ* **1997**, №3, 69. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера—Тропша и оксо-синтез ■ Д.А. Леменовский. *СОЖ* **1997**, №2, 64. Сандвичевые металлокомплексные соединения. Ферроцен. ■ Д.А. Леменовский. *СОЖ* **1997**, №9, 48. Соединения металлов в живой природе ■ Р.А. Черкасов. *СОЖ* **1997**, №5, 30. Элементоорганические соединения: Интеграция химии на современном этапе ■ Д.А. Леменовский. *СОЖ* **1999**, №10, 28. Структурно нежесткие соединения ■ И. П. Белецкая «Металлоорганическая химия». Ч. 1: *СОЖ* **1998**, №11, 85. Ч. 2: *СОЖ* **1998**, №11, 90. Ч. 3: *СОЖ* **2000**, №2, 83. Ч. 4: *СОЖ* **2000**, №2, 88.

■ А.Я. Юффа, Г.В. Лисичкин. Усп. хим. **1986**, *5*, 1452. Кластерные и полиядерные гетерогенные металлокомплексные катализаторы ■ М.Н. Бочкарев. Усп. хим. **2000**, *69*, 856. Ареновые комплексы редкоземельных металлов ■ Ю.Ф. Опруненко. Усп. хим. **2000**, *69*, 744. Межкольцевые гаптотропные перегруппировки в π -комплексах переходных металлов с полиядерными ароматическими лигандами ■ В.И. Брегадзе, С.В. Тимофеев, И.Б. Сиваев, И.А. Лобанова. Усп. хим. **2004**, *73*, 470. Реакции замещения при атомах бора в металакарборанах ■ Ф.М. Долгушин, А.И. Яновский, М.Ю. Антипин. Усп. хим. **2004**, *73*, 563. Металлациклопентадиены: особенности строения и координации в комплексах переходных металлов ■ Т.И. Шабатина, Д. Масцетти, Д. Огден, Г.Б. Сергеев. Усп. хим., **2007**, *76*, 1202. Криохимические конкурентные реакции атомов, кластеров и наноразмерных частиц

* Представлено Ю. Ф. Опруненко и Д. С. Перекалиным. — Прим. ред.

переходных металлов ■ В.Т. Абаев, О.В. Сердюк. Усп. хим. **2008**, 77, 177. Катализ комплексами палладия — новые возможности в аминировании арил- и гетарилхлоридов ■ А.Г. Гинзбург. Усп. хим., **2009**, 78, 211. Химия цимантрена.

■ Ю. Ф. Опруненко. Изв. АН, сер. хим. **2002**, 833. Исследование хромтрикарбонильных комплексов с полициклическими ароматическими лигандами методом ЯМР высокого разрешения и ЯМР с кросс-поляризацией и вращением под магическим углом (КП ВМУ ЯМР) ■ В. Кайм. Изв. АН, сер. хим. **2002**, 854. Роль лигандов в гомогенном катализе переходными металлами ■ В.Б. Шур, И.А.Тихонова. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2401. Перфторированные полимеркурамакроциклы как антикрауны. Применение в катализе ■ Ф. Алонсо, Г. Радивой, М. Юс. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2425. Восстановление органических соединений с применением активного никеля ■ К. Мацумото. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2439. Неорганическая и металлоорганическая химия комплексов Rt^{III} , содержащих делокализованную связь $Rt^{III}-Pt^{III}$ ■ Т. Хаяси. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2455. Катализируемое комплексами родия 1,4-присоединение металлоорганических реагентов ■ Э. Шульц, А. Вуатюрье. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2449. Новые S-содержащие хиральные лиганды для реакции Тсуи—Троста ■ О.А. Белякова, Ю.Л. Словохотов. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2175. Строение больших кластеров переходных металлов ■ С.П. Осинский, И.Я. Левитин, А.Л. Сиган, Л.Н. Бубновская, И.И. Ганусевич, Л. Кампанелла, П. Уордмен. Изв. АН, сер. хим. **2003**, 2495. Редокс-активные комплексы кобальта как перспективные противоопухолевые агенты ■ Н.Н. Землянский, И.В. Борисова, М.С. Нечаев, В.Н. Хрусталева, В.В. Лунин, М.Ю. Антипин, Ю.А. Устынюк. Изв. АН, сер. хим. **2004**, 939. Соединения двухвалентных кремния, германия и олова со связями элемент-гетероатом ■ Г. Эркер, Г. Кер, Р. Фрелих. Изв. АН, сер. хим., **2004**, 965. Металлоценовая химия карбенов ■ Ж. Эскюди, А. Ранаивонджатово, М. Бусликхан, Я. Эль-Харуш, Л. Бэже, Г. Кретиу-Немес. Изв. АН, сер. хим. **2004**, 977. Фосфасила-, фосфагерма-, фосфаарсааллены $-P=C=E$ ($E = Si, Ge, As$) и арса-, диарсааллены $-As=C=E'$ ($E' = C, As$) ■ Ю.Б. Монаков, И.Р. Муллагалиев. Изв. АН, сер. хим. **2004**, 1. Ионно-координационная полимеризация диенов и органические производные непереходных металлов ■ С. П. Туник. Изв. АН, сер. хим. **2004**, 2547. Химия карбонильных кластеров переходных металлов, содержащих лабильные и гемилабильные лиганды. Синтез, особенности реакционной способности и перспективы использования ■ Е. В. Сливинский, Н. В. Колесниченко. Изв. АН, сер. хим. **2004**, 2346. Полимерные родийсодержащие катализаторы в реакциях гидроформилирования олефинов ■ П. Кочовски, А. В. Малков. Изв. АН, сер. хим. **2004**, 1733. От комплексов переходных металлов к органическим катализаторам ■ В.И. Брегадзе, С.А. Глазун. Изв. АН, сер. хим. **2007**, 620. Металлсодержащие карбораны, проявляющие противоопухолевую активность Д. А. Логинов, Д. В. Муратов, А. Р. Кудинов. Изв. АН, сер. хим. **2008**, 1. Трехпалубные комплексы с центральным борольным лигандом C_4H_4BR ■ Э.А. Караханов, А.Л. Максимов, Е.А. Рунова, Ю.С. Кардашева, М.В. Теренина, С.В. Кардашев, В.А. Скоркин, Л.М. Карапетян, М.Ю. Таланова. Изв. АН, сер. хим. **2008**, 766. Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для нефтехимического и органического синтеза ■ М.Е. Гурский, С.Ю. Ердяков, Т.В. Потапова, Ю.Н. Бубнов. Изв. АН, сер. хим. **2008**, 788. Аллилбораны и синтез алмазоподобных структур на их основе ■ В.Н. Калинин, В.А. Ольшевская. Изв. АН, сер. хим. **2008**, 801. Некоторые аспекты химического поведения икосаэдрических карборанов ■ В.П. Анаников, И.П. Белецкая. Изв. АН, сер. хим. **2008**, 740. Спектроскопия ЯМР в изучении расплавов и систем без растворителя: реакции присоединения, катализируемые комплексами переходных металлов ■ В.И. Минкин. Изв. АН, сер. хим. **2008**, 673. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники ■ Д. П. Крутько. Изв. АН, сер. хим. **2009**, 1691. Комплексы циркония и титана на основе функционально-замещенных циклопентадиенильных лигандов.

A-5. Авторский указатель*

- A**
- Abel, E. W.
149: *JCSD* 1976, 686
- Ahrlrichs, R.
36: *CPL* 1986, 2, 172
- Åkermark, B.
595: *OM* 1999, 18, 970
- Akiba, K.
220: *JACS* 1999, 121, 10852
222: *AC* 1996, 108, 2827
JACS 1999, 121, 10852
- Albano, V. G.
559: *JCSD* 1973, 651
- Albracht, S. P. J.
293: *NAT* 1997, 385, 126
- Alcock, N. W.
209: *AICR* 1972, 15, 1
- Aldridge, S.
86: *CC* 2002, 856
JACS 2003, 125, 6356
- Allegra, G.
509: *RSR* 1961, 1, (IIA) 362
514: *JACS* 1968, 90, 4455
- Allen, F. H.
298: *JCSP II*, 1987, S1
- Allen, T. L.
126: *JCSD* 2000, 407
- Allinger, N. L.
67: *JACS* 1995, 117, 7452
- Alt, H. G.
358: *AC* 1984, 96, 752
658: *JCSD* 1999, 1703
- Amatore, C.
594, 598: *ACR* 2000, 33, 314
- Amma, E. L.
182: *IC* 1979, 18, 751
193: *IC* 1974, 13, 2429
- Ammeter, J. H.
454: *JACS* 1974, 96, 7833
- Anderson, G. K.
260: *ACR* 1984, 17, 67
- Anderson, R. A.
570: *JACS* 1986, 108, 335
OM 2002, 21, 3100
572: *JACS* 1987, 109, 915
JACS 1987, 109, 941
578: *OM* 1988, 7, 1329
- Andrews, L.
36: *JCP* 1967, 47, 4834
123: *CC* 1999, 2243
- 570: *JACS* 1999, 121, 12188
- Andrews, M. A.
348: *IC* 1977, 16, 496
- Angelici, R. J.
216: *JACS* 1992, 114, 10064
OM 1999, 18, 258
346: *JACS* 1968, 90, 3282
JACS 1973, 95, 7516
347: *IC* 1987, 26, 452
IC 1977, 15, 1173
JOM 1976, 117, C75
517: *OM* 1987, 6, 1146
- Antonova, A. B.
315: *JOM* 1977, 137, 55
- Apeloig, Y.
74: *AC* 1999, 111, 1169
153: *OM* 1997, 16, 310
- Arduengo, III, A. J.
305: *JACS* 1991, 113, 361
306: *JACS* 1995, 117, 11027
569: *JACS* 1994, 116, 7927
- Aresta, M.
384: *CC* 1975, 636
IC 1992, 31, 4286
- Armentrout, P. B.
26: *ACR* 1989, 22, 315
ACR 1995, 28, 403
JACS 1988, 110, 411
JCP 1985, 83, 166
246: *JACS* 1995, 117, 4071
491: *JACS* 1995, 117, 9740
- Arnett, E. M.
393: *JACS* 1964, 86, 4729
- Ashe, III, A. J.
89: *JACS* 1979, 101, 7066
90: *OM* 1993, 12, 3225
119: *AC* 1995, 107, 1479
136: *JACS* 1970, 92, 1233
208: *OM* 1984, 3, 337
212: *JACS* 1971, 93, 3293
JOC 1981, 46, 881
521: *AC* 1987, 99, 249
OM 1995, 14, 2689
523: *JACS* 1977, 99, 8099
529: *JACS* 1996, 118, 2291
JACS 1975, 97, 6865
JACS 1979, 101, 7066
- 531: *AC* 1993, 105, 1112
- Astruc, D.
501: *TH* 1983, 39, 4027
- Atherton, N. M.
53: *TFS* 1966, 62, 1702
- Atwood, J. D.
114: *AC* 1987, 99, 476
- Aubke, F.
245: *CCR* 1994, 137, 483
246: *JACS* 1992, 114, 8972
- B**
- Bäckvall, J. E.
591: *JOC* 1992, 57, 1588
612: *JACS* 1979, 101, 2411
615: *JACS* 1985, 107, 3676
- Baerends, E. J.
67: *POL* 1990, 9, 1919
329: *NJC* 1991, 15, 815
352: *JACS* 1999, 121, 10356
- Bailey, W. F.
29: *JOM* 1988, 352, 1
30: *JOC* 1998, 63, 9960
- Baird, M. C.
466: *OM* 1990, 9, 2248
502: *JOM* 1972, 44, 383
- Balch, A. L.
503: *CHR* 1998, 98, 2123
- Ball, G. E.
275: *JACS* 1998, 120, 9953
- Bancroft, G. M.
167: *AICR* 1972, 15, 59
- Banks, R. L.
634: *JMC* 1982, 15, 21
- Barbier, P.
12: *JCS* 1899, 76, 323
- Bard, A. J.
670: *IC* 1993, 32, 3528
- Barron, A. R.
110: *JACS* 1995, 117, 6465
- Bartell, L. S.
121: *JCP* 1964, 41, 717
- Barton, D. H. R.
224: *CC* 1975, 539
- Barton, T. J.
146: *JOM* 1972, 42, C21
149: *JOM* 1979, 179, C17
163: *JACS* 1973, 95, 3078

*Здесь даны ссылки на авторские работы, упомянутые в тексте. Сокращения названий журналов см. на с. 679.

- Basolo, F.
457: *JACS* **1984**, 106, 5908
- Bau, R.
367: *IC* **1975**, 14, 2653
545: *IC* **2004**, 43, 555
558: *AC* **1979**, 91, 86
569: *OM* **1990**, 9, 694
- Baudler, M.
209: *AC* **1985**, 97, 986
- Bazan, G. C.
664: *JACS* **2000**, 122, 1830
- Beachley Jr., O. T.
121: *JACS* **1986**, 108, 4666
OM **1988**, 7, 1051
- Beattie, L. R.
56: *AJO* **1984**, 37, 1601
JCA **1992**, 198-200, 309
270: *IC* **1979**, 18, 2318
- Beauchamp, A. L.
79: *IC* **1986**, 25, 4870
- Beauchamp, J. L.
26: *CHR* **1990**, 90, 629
300: *CHR* **1990**, 90, 629
- Bechgaard, K.
220: *JACS* **1981**, 103, 2440
- Becker, G.
14: *JMS* **1981**, 75, 283
209: *ZNB* **1988**, 43, 952
215: *JMS* **1981**, 75, 283
- Beckwith, A. L. J.
176: *CC* **1980**, 482
- Beer, P. D.
478: *AIC* **1992**, 39, 79
479: *AC* **2001**, 113, 502
- Behrens, U.
457: *AC* **1987**, 99, 134
461: *JOM* **1979**, 182, 89
- Beletskaya, L. P.
595: *CHR* **2000**, 100, 3009
602: *THL* **1995**, 36, 125
- Belzner, J.
156: *AC* **1997**, 109, 1331
- Benn, R.
61: *CB* **1986**, 119, 1054
62: *CB* **1986**, 119, 1054
112: *JOM* **1987**, 333, 169
430: *AC* **1986**, 98, 851
433: *OM* **1985**, 4, 2214
- Bennett, M. A.
391: *AC* **1988**, 100, 1002
500: *JOM* **1979**, 175, 87
514: *OM* **1997**, 16, 2868
- Bent, H. A.
168, 368: *JCE* **1960**, 37, 616
- Bercaw, J. E.
24: *POL* **1988**, 7, 1409
279: *JACS* **1987**, 109, 203
453: *JACS* **1974**, 96, 5087
564: *JACS* **1987**, 109, 203
574: *JOM* **1991**, 407, 51
620: *JACS* **1974**, 96, 5087
JACS **1978**, 100, 2716
661: *JACS* **1992**, 114, 7606
- Bergman, R. G.
14: *JACS* **1982**, 104, 352
273: *JACS* **1982**, 104, 352
278: *JACS* **1986**, 108, 1537
279: *OM* **1999**, 18, 2707
293: *ACR* **1995**, 28, 154
- Berke, H.
314: *ZNB* **1980**, 556, 86
317: *AC* **1976**, 88, 684
- Berndt, A.
80: *AC* **1980**, 92, 64
88: *AC* **1985**, 97, 779
AC **2002**, 114, 3529
- Berry, D. H.
152: *JACS* **1990**, 112, 452
- Berthelot, M.
245: *ACP* **1856**, 346, 477
- Bertrand, G.
213: *JACS* **1989**, 111, 6853
215: *CHR* **2000**, 100, 39
- Bertz, S. H.
237: *JACS* **1982**, 104, 5824
- Bianchi, M.
559: *CC* **1969**, 596
- Bianchini, C.
315: *OM* **1991**, 10, 3697
- Bickelhaupt, F.
60: *JACS* **1993**, 115, 2808
64: *HET* **1977**, 7, 237
214: *AC* **1979**, 91, 423
- Bickelhaupt, F. M.
36: *OM* **1996**, 15, 2923
155: *OM* **1996**, 15, 1477
- Binger, P.
215: *AC* **1995**, 107, 241
520: *CC* **1986**, 737
- Birch, A. J.
362: *JCS* (A) **1968**, 332
- Birnbaum, K.
361: *ANC* **1868**, 145, 67
- Bishop, K. C.
239: *CHR* **1976**, 76, 461
280: *CHR* **1976**, 76, 461
- Bleichert, S.
637: *CC* **1997**, 823
639: *AC* **1997**, 109, 257
642: *AC* **1997**, 109, 2628
643: *SL* **1999**, 1879
- Bleeke, J. R.
533: *ACR* **1991**, 24, 271
- Blom, R.
66: *OM* **1990**, 9, 372
67: *OM* **1990**, 9, 372
- Blomberg, R. A.
279, 283: *JACS* **1992**, 114, 10548
- Boche, G.
37: *AC* **1986**, 98, 84
233: *AC* **1998**, 110, 1779
CEJ **2000**, 6, 3060
- Bock, H.
13: *JACS* **1980**, 102, 429
144: *JACS* **1979**, 101, 7667
147: *JACS* **1980**, 102, 429
- Boekelheide, V.
500: *THL* **1980**, 4405
- Boersma, J.
69: *JOM* **1985**, 281, 123
75: *RTCP* **1988**, 107, 259
- Bogdanović, B.
59: *AC* **1980**, 92, 845
AC **1990**, 102, 239
- Bonati, F.
245: *JOM* **1973**, 59, 403
- Bönnemann, H.
393: *AC* **1985**, 97, 264
SYN **1974**, 575
433: *JOM* **1984**, 272, 231
- Borden, W. T.
213: *JACS* **1987**, 109, 5275
368: *JACS* **1991**, 113, 1912
369: *CHR* **1989**, 89, 1095
- Bosnich, B. S.
624: *JACS* **1977**, 99, 6262
- Bottoni, A.
261: *OM* **2000**, 19, 2170
- Boudjouk, P.
149: *CA* **1986**, 105, 6549n
- Boyd, T. A.
12: *IEC* **1922**, 14, 894
- Braga, D.
478: *CHR* **1998**, 98, 1375
- Braitsch, D. M.
517: *JOM* **1975**, 84, C37
- Bratsch, S. G.
17: *JCE* **1985**, 62, 101
JCE **1988**, 65, 34
- Braunschweig, H.
86: *AC* **1998**, 110, 1883
AC **2001**, 113, 4327
JOM **1997**, 545, 163
- Breslow, R.
126, 439: *JACS* **1957**, 79, 5318

- Breunig, H. J.
 205: *OM* **1999**, 18, 328
 208: *AC* **1997**, 109, 654
 210: *CCR* **1997**, 163, 33
OM **1998**, 17, 5594
ZAC **1982**, 486, 70
 211: *AC* **1997**, 109, 2333
AC **1998**, 110, 3361
- Brintzinger, H. H.
 14, 654: *AC* **1985**, 97, 507
- Brocard, J.
 496: *TH* **1989**, 45, 709
- Brook, A. G.
 146: *CC* **1981**, 191
JACS **1982**, 104, 5667
- Brookhart, M. S.
 272: *PIC* **1988**, 36, 1
 309: *OM* **1987**, 6, 1141
 653: *JOM* **1983**, 250, 395
 662: *JACS* **1998**, 120, 4049
 664: *JACS* **1995**, 117, 6414
 665: *JACS* **1998**, 120, 888
 667: *JACS* **2000**, 122, 6351
- Brown, D. A.
 510: *OM* **1986**, 5, 158
- Brown, D. S.
 74: *ACRB* **1978**, 34, 1695
- Brown, H. C.
 13, 84: *JACS* **1956**, 78, 5694
 85: *JACS* **1961**, 81, 486
- Brown, J. M.
 623: *JCSP II* **1987**, 1589
- Brown, K. L.
 25: *JACS* **1998**, 120, 9466
- Brown, T. L.
 34, 35: *PAC* **1970**, 23, 447
 354: *JACS* **1985**, 107, 5700
 357: *JACS* **1977**, 99, 2527
 628: *JACS* **1980**, 102, 2494
- Bruce, M. I.
 314: *JSCD* **1982**, 2203
- Bruice, T. C.
 291: *ACR* **1992**, 25, 314
- Brunner, H.
 397: *JOM* **1988**, 355, 499
 470: *AC* **1971**, 83, 274
 624: *AC* **1979**, 91, 655
- Bruno, J. W.
 573: *OM* **1987**, 6, 23
- Buchwald, S. L.
 397: *JACS* **1996**, 118, 11688
 600: *JACS* **1999**, 121, 9550
- JACS* **2005**, 127, 4685
 605: *ACR* **1998**, 51, 805
 607: *JOC* **1996**, 61, 7240
THL **1997**, 38, 6367
- Buckingham, A. D.
 426: *JCS* **1964**, 2747
- Buijsman, R. C.
 636: *OL* **2001**, 3, 3785
- Bunsen, R. W.
 11: *AOMC* **1975**, 13, 7
- Burdett, J. K.
 67: *OM* **1993**, 12, 3385
- Burgess, K.
 610: *CHR* **1991**, 12, 1179
- Bursten, B. E.
 566: *AC* **1991**, 103, 1085
 581: *JACS* **1997**, 119, 9021
 583: *JACS* **1998**, 120, 11456
- Butler, L.S.
 418: *JMR* **1979**, 55, 149
 436: *JCSD* **1992**, 2881
- Butler, L. G.
 437: *JACS* **1991**, 113, 4831
- C**
- Cadet de Gassicourt
 11: *MMP* **1760**, 5, 623
- Cadiot, P.
 236: *ACPA* **1957**, 2, 819
- Cahiez, G.
 62: *AC* **1998**, 110, 1801
- Calder, V.
 67: *JCP* **1969**, 51, 2093
- Calderazzo, F.
 208: *CC* **1983**, 507
 246: *GCI* **1973**, 103, 1099
 260: *AC* **1977**, 89, 305
 499: *JCSD* **1986**, 2569
- Calderon, N.
 634: *THL* **1967**, 3327
- Cambridge, A. N.
 599: *CC* **2000**, 1723
- Campbell, J. B.
 70: *SYNC* **1989**, 19, 2265
- Canadell, E.
 122: *OM* **1984**, 2, 759
- Cannon, J. R.
 199: *THL* **1977**, 18, 1543
- Carmalt, C. J.
 205: *JCSD* **1996**, 443, 455
- Carmona, E.
 57: *SCI* **2004**, 305, 1136
 69: *AC* **2000**, 112, 2025
 571: *JACS* **1995**, 111, 2649
- Casey, C.P.
 309, 310: *JACS* **1973**, 95, 5833
 341: *JACS* **1976**, 98, 5395
- Cassal, A.
 12: *BSCF* **1927**, 41, 1041
- Cecon, A.
 499: *JOM* **1991**, 412, 85
- Chalk, A. J.
 611: *JACS* **1965**, 87, 16
- Chatt, J.
 12: *JCS* **1953**, 2939
 218: *CC* **1982**, 932
 272: *JCS* **1965**, 843
 303: *JCSD* **1969**, 1322
 365: *JCS* **1953**, 2939
 389: *JCS* **1961**, 827
- Chaudret, B.
 489: *CPL* **1995**, 242, 157
- Chauvin, Y.
 635: *MAMO* **1970**, 141, 161
- Chien, J. C. W.
 406: *CI* **1961**, 745
- Chini, P.
 426: *AC* **1979**, 91, 86
 557: *IC* **1976**, 15, 3025
 561: *JCSD* **1979**, 978
- Chirik, P. J.
 453: *JACS* **2004**, 126, 14688
- Chisholm, M. H.
 542: *CC* **1974**, 480
- Chung, Y. K.
 397: *CCR* **1999**, 188, 297
- Churchill, M. R.
 320: *IC* **1979**, 18, 745
 456: *IC* **1969**, 5, 1970
 544: *JACS* **1967**, 89, 6374
- Clark, H. C.
 284: *JOM* **1970**, 24, 145
- Clarke, M. J.
 480: *CHR* **1999**, 99, 2511
- Cloke, F. G. N.
 455: *JACS* **1988**, 110, 5039
 462: *CC* **1985**, 967
 488: *CSR* **1993**, 17
 520: *CC* **1994**, 489
 579: *CSR* **1993**, 22, 17
- Coates, G. E.
 301: *JCS* **1962**, 3220
- Coffey, R. S.
 13: *ICI*, Brit. Pat. **1965**, I, 121
- Cohen, T.
 234: *JACS* **1976**, 98, 748
- Colborn, R. E.
 394: *JACS* **1986**, 108, 5470

- Collum, D. B.
602: *THL* **1995**, 36, 3111
- Connelly, N. G.
669: *CHR* **1996**, 96, 877
- Connor, J. A.
531: *ICA* **1977**, 25, 261
578: *TOPC* **1977**, 71, 71
- Consiglio, G.
590: *CHR* **1989**, 89, 257
- Cooper, N. J.
348, 349: *JACS* **1994**, 116, 8566
- Corey, E. J.
237: *JACS* **1972**, 94, 7210
- Corradini, P.
653: *JACS* **1998**, 120, 2428
- Cossee, P.
652: *JCAT* **1964**, 3, 80, 99
- Cotton, F. A.
126: *OM* **1998**, 17, 128
339: *IC* **1964**, 3, 702
405: *JACS* **1971**, 93, 5441
407: *JACS* **1971**, 93, 5069
467: *JACS* **1973**, 95, 6589
470: *JACS* **1969**, 91, 2528
475: *JACS* **1966**, 88, 4371
513: *JACS* **1976**, 98, 1413
535: *IC* **1964**, 3, 1217
540: *JACS* **1976**, 98, 6922
541: *ACR* **1978**, 11, 225
579: *JACS* **1986**, 108, 4657
673: *JACS* **1968**, 90, 6230
- Coulson, C. A.
566: *JCS* **1956**, 3650
- Cowan, D. O.
351: *ACR* **1973**, 6, 1
- Cowley, A. H.
97: *CC* **2000**, 911
124: *JCC* **1993**, 30, 25
218: *JCSD* **1985**, 383
219: *JACS* **1985**, 707, 8211
586: *AC* **1989**, 101, 1235
- Cox, A.
470: *TFS* **1970**, 66, 557
- Cox, R. H.
41: *JMR* **1974**, 14, 317
- Crabtree, R. H.
271: *CHR* **1995**, 95, 987
277: *AC* **1993**, 105, 828
285: *CB* **1997**, 130, 145
- Crafts, J. M.
11: *ANC* **1863**, 127, 28
- Cramer, R.
369: *JACS* **1969**, 91, 2519
- Cremer, D.
156, 157: *JACS* **1995**, 111, 7460
- Criegee, R.
13, 440: *AC* **1959**, 71, 79
- Crowfoot-Hodgkin, D.
13, 287: *NAT* **1961**, 192, 937
- Crutzen, P. J.
383: *SCI* **1982**, 218, 563
- Cullen, W. R.
460: *OM* **1985**, 4, 2196
- Cummins, C. C.
14, 323: *CC* **1997**, 1995
581: *JACS* **2000**, 122, 6108
- Cunningham, Jr., A. F.
459: *OM* **1994**, 13, 2480
- Curtis, M. D.
148: *JACS* **1969**, 91, 6011
163: *JACS* **1973**, 95, 924
180: *IC* **1976**, 15, 431
- D**
- Dagani, R.
100: *CEN* **1998**, May 4, 49 692, 695, 696
- Dahl, L. F.
210: *JACS* **1969**, 91, 5631
344: *JACS* **1977**, 99, 4497
497: *IC* **1965**, 4, 1314
536: *AC* **2000**, 112, 4287
543: *JACS* **1986**, 108, 7646; 7657
545: *JACS* **1977**, 99, 402; 408
557: *JACS* **1976**, 98, 5046
- Damewood, J. R.
154: *JOC* **1986**, 51, 5028;
OM **1997**, 16, 1543
- Dance, I.
198: *PSC* **1996**, 2, 137
- Darensbourg, D. J.
293: *CCR* **2000**, 206-207, 533
- Davidson, E. R.
334: *ACR* **1993**, 26, 628
- Davies, A. G.
62: *JCS* (B) **1969**, 317
171: *JCS* (A) **1970**, 2862
187: *JCS* (C) **1967**, 2663
- Davies, S. G.
413: *TH* **1978**, 34, 3047
- Dehnicke, K.
390: *ZAC* **1986**, 533, 73
- Delera, A. R.
599: *TH* **1995**, 51, 2435
- De Liefde Meijer,
510: *JOM* **1974**, 69, 235
- Dewar, M. J. S.
12, 365: *BSC* **1951**, 18, C71
- Dias, A. R.
267: *OM* **1987**, 6, 734
- Dietrich, H.
404: *NAW* **1963**, 50, 613
512: *AC* **1966**, 78, 943
- DiMagno, S. G.
134: *JACS* **2005**, 121, 2050
- Dixneuf, P.
318: *JACS* **1994**, 116, 11157
- Dobbek, H.
295: *SCI* **2001**, 293, 1281
- Dolphin, D.
288: *ACR* **1976**, 9, 417
- Dötz, K. H.
310: *AC* **1975**, 87, 672
CSR **1999**, 28, 187
- Doye, S.
608: *AC* **1999**, 111, 3584
AC **2001**, 113, 2361
- Dräger, M.
176: *ZAC* **1983**, 506, 99
189, 191: *CIC* **1986**, 5, 201
- Drent, E.
666, 668: *CHR* **1996**, 96, 663
- Dubac, J.
149: *CHR* **1990**, 90, 215
- Duncanson, L. A.
12, 365: *JCS* **1953**, 2939
- Dunitz, J. D.
452: *ACRB* **1979**, B35, 1068
509: *HCA* **1960**, 43, 2188
- E**
- Eaborn, C.
60: *CC* **1989**, 273
67: *CC* **1997**, 1961
133: *JOM* **1975**, 100, 43
- Eaton, P. E.
280: *JACS* **1970**, 92, 3515
- Echegoyen, L.
504: *JACS* **1992**, 114, 3978
- Edelmann, F. T.
190: *OM* **1991**, 10, 25
586: *CIC* **1997**, 19, 153
- Eglinton, G.
235: *AOC* **1963**, 4, 225
CI **1956**, 737
JCS **1959**, 889
- Eilbracht, P.
280: *CB* **1980**, 113, 542
- Eisch, J. J.
82: *HAC* **1993**, 4, 235
87: *JACS* **1990**, 112, 1847
89: *JACS* **1986**, 108, 379
111: *JOC* **1988**, 53, 2829

- Eisenberg, R.
 470: *ACR* 1975, 8, 26
 618: *JACS* 1980, 102, 1020
- Ellis, J. E.
 342: *JACS* 1997, 119, 5980
 348: *JACS* 1999, 121, 9237
 349: *JACS* 2000, 122, 4678
 487: *AC* 1994, 106, 2036
OM 1997, 16, 3582
- Ellison, G. B.
 27: *ACR* 2003, 36, 255
- Elschenbroich, C.
 428: *CB* 1984, 117, 3165
JOM 1987, 333, 37
 488: *AC* 1978, 90, 560
JACS 1979, 101, 6773
 489: *EJIC* 1998, 1391
 510: *IC* 2005, 44, 955
 519: *CB* 1988, 121, 1983
ZNB 1993, 48b, 1581
 522: *OM* 1999, 18, 1495
- Emerson, G. F.
 374: *JACS* 1966, 88, 3172
- Engman, L.
 224: *ACR* 1985, 18, 274
- Ephritikhine, M.
 581: *CC* 1995, 183
JOM 1989, 371, 155
- Epstein, A. J.
 484: *JACS* 1987, 109, 769
 486: *SCI* 1991, 252, 1415
- Erker, G.
 373: *CB* 1982, 115, 3311;
 3300
 379: *JACS* 1983, 105, 3353
- Ernst, R. D.
 409: *CHR* 1988, 88, 1255
 411: *CIC* 1999, 21, 285
 412: *OM* 1983, 2, 1229
- Errington, J.
 205: *JCS* 1993, 637
- Escudie, J.
 213: *OM* 1998, 17, 1631
- Espenson, J. H.
 270: *ACR* 1992, 25, 222
- Espinet, P.
 601: *JACS* 2000, 122, 11771
- Evans, W. E.
 563: *POL* 1987, 6, 803
- Evans, W. J.
 570: *CC* 1981, 706
JACS 1985, 107, 3728
 572: *JACS* 1988, 110, 6877
JACS 1990, 112, 219
- 574: *AOMC* 1985, 24, 131
 575: *CC* 1981, 706
 576: *JACS* 1991, 113, 7423
 577: *AC* 1999, 111, 1917
OM 1986, 5, 1285
- Ewen, J. A.
 654: *JACS* 1984, 106, 6355
 656: *JACS* 1988, 110, 6325
- F**
- Fagan, P. J.
 213: *JACS* 1988, 110, 2310
 504: *JACS* 1991, 113, 9408
JACS 1992, 114, 9697
- Fahey, D. R.
 286: *JACS* 1977, 99, 2501
- Falconer, J. L.
 138: *JCAT* 1985, 95, 396
JCAT 1994, 148, 348
LM 1985, 1, 104
- Faller, J. W.
 408: *JACS* 1983, 105, 3893
OM 1993, 12, 1434
- Fanta, P. E.
 234: *CHR* 1964, 64, 613
- Farnham, W. B.
 30: *JACS* 1986, 108, 2449
- Fehlner, T. P.
 560: *JACS* 2004, 126, 3203
- Fell, B.
 628: *JMC* 1977, 2, 211
- Fenske, R. F.
 303: *IC* 1968, 7, 1273
 315: *OM* 1982, 1, 974
- Ferguson, G.
 199: *JCS*(A) 1969, 1
- Filippou, A. C.
 183: *AC* 2003, 115, 461
 193: *AC* 2004, 116, 2293
- Finke, R. G.
 290: *CCR* 1984, 54, 1
- Fischer, E. O.
 13: *ZNB* 1955, 10b, 665
AC 1964, 76, 645
AC 1973, 85, 618
 56: *CB* 1959, 92, 482
 61: *ZNB* 1954, 9b, 619
 120: *AC* 1957, 69, 639
 180: *ZNB* 1956, 11b, 423
 191: *ZAC* 1956, 286, 237
 303: *AC* 1964, 76, 645
 310: *JOM* 1973, 12, 564
- 317: *AC* 1976, 88, 683
 318, 319: *AC* 1973, 85, 618
 362: *ZNB* 1960, 10b, 676
 444: *ZNB* 1952, 7b, 377
 486: *ZNB* 1955, 10b, 665
 493: *CB* 1966, 99, 2206
CB 1970, 103, 162
 501: *CB* 1966, 99, 2213
 577: *JOM* 1966, 6, 141
AC 1964, 76, 52
ZNB 1962, B17, 276
- Fischer, F.
 620: *BC* 1926, 7, 97
- Fischer, H.
 318: *OM* 1998, 17, 1511
- Fischer, R. A.
 125: *AC* 1997, 109, 95
AC 1999, 111, 3002
- Fischer, R. D.
 578: *CPL* 1968, 2, 513
- Floriani, C.
 231: *OM* 1989, 8, 1067
 243: *CC* 1983, 1304
 378: *IC* 1981, 20, 1173
JACS 1982, 104, 2019
 389: *JCS* 1978, 1398
- Fontana, S.
 469: *JOM* 1974, 64, C10
- Fontecilla-Camps, J. C.
 293: *JACS* 1996, 118, 12989
JACS 2001, 123, 1596
- Fornarini, S.
 91: *JACS* 1999, 121, 11204
- Forster, D.
 621: *AOMC* 1979, 17, 255
- Foxman, B. M.
 380: *CC* 1975, 221
- Fraenkel, G.
 34: *JACS* 1984, 106, 255
- Francis, C. G.
 491: *OM* 1987, 6, 94
- Frankland, E.
 11: *ANC* 1845, 71, 171
JCS 1849, 2, 263
- Frenking, G.
 125: *OM* 1999, 18, 3778
 126: *CEJ* 1999, 2184
 321: *CEJ* 1998, 4, 1439
 333: *OM* 1997, 16, 4807
 366: *CHR* 2000, 100, 717
- Friedel, C.
 11: *ANC* 1863, 127, 28
- Friesner, R. A.
 292: *JACS* 2004, 126, 8501
- Fritz, G.
 145: *AC* 1987, 99, 1150

- Fritz, H. P.
136: *JOM* **1965**, 4, 313
- Fu, G. C.
89: *JACS* **1995**, 117, 8480
600: *AC* **1999**, 111, 2568
- Fukui, K.
13, 52: *AC* **1982**, 94, 852
- Fürstner, A.
68: *AC* **1993**, 705, 171
640: *AC* **1998**, 100, 1758
OL **2000**, 2, 2463
- Fyfe, C.A.
513: *JACS* **1972**, 94, 2690
- G**
- Gaudemar, M.
85: *CRAC* **1966**, 263, 1543
- Geiger, W. E.
462: *CHR* **1996**, 96, 877
464: *AOMC* **1984**, 23, 1
514: *JACS* **1979**, 101, 3407
515: *JACS* **1984**, 106, 3052
516: *JACS* **1990**, 112, 7113
669: *CHR* **1996**, 96, 877
OM **2007**, 26, 5738
- Geldridge, R. W.
222: *OM* **1989**, 8, 2817
- Geoffroy, G. L.
356: *IC* **1980**, 19, 1821
JACS **1980**, 103, 379
PIC **1980**, 27, 123
357: *JACS* **1976**, 98, 8054
552: *AOMC* **1980**, 18, 207
- Gerloch, M.
539: *PIC* **1979**, 26, 1
- Gibson, V. C.
662: *CC* **1998**, 849
CIB **1999**, July, 20
- Gielen, M.
183: *CCR* **1996**, 151, 41
- Gilheany, D. G.
131: *CHR* **1994**, 94, 1339
- Gilje, J. W.
569: *JACS* **1981**, 103, 3589
- Gilman, H.
12: *JOC* **1952**, 77, 1630
JOC **1958**, 23, 2044
32: *JOM* **1964**, 2, 447
144: *CAI* **1964**, 1063
149: *JACS* **1958**, 80, 3243
228: *RTCP* **1936**, 55, 821
JOC **1952**, 17, 1630
237: *JOC* **1952**, 77, 1630
247: *JACS* **1948**, 70, 550
- Girolami, G. S.
512: *OM* **1991**, 10, 2419
- Gladysz, J. A.
236: *JACS* **2000**, 122, 810
303: *OM* **1983**, 2, 1852
304: *JACS* **1983**, 105, 4958
- Glaser, C.
235: *BDCG* **1869**, 2, 422
- Glass, R. S.
475: *OM* **1985**, 4, 245
- Gokel, G. W.
479: *JACS* **1991**, 113, 365
- Golding, B. T.
288: *CB* **1990**, 26, 950
290: *CSR* **1996**, 25, 329
- Gordon, M. S.
212: *JACS* **1988**, 110, 4204
307, 313: *JACS* **1991**, 113, 5231
- Gosio, B.
202: *BDCG* **1897**, 30, 1024
- Gourier, D.
513: *JACS* **1987**, 109, 4571
- Grabowski, J. J.
24: *JACS* **1999**, 121, 1359
- Grady, J. E.
98: *JCE* **2004**, 81, 733
- Graham, W. A. G.
163: *JACS* **1968**, 105, 7190
273: *JACS* **1983**, 105, 7190
353: *IC* **1971**, 10, 4
- Gray, H. B.
351: *JACS* **1970**, 93, 3603
536: *SCI* **1981**, 214, 1201
- Green, J. C.
449: *STBO* **1981**, 43, 37
450: *OM* **1992**, 11, 4221
508: *JACS* **1994**, 116, 1994
JCSD **1991**, 173
- Green, M.
391: *JOM* **1986**, 300, 93
- Green, M. L. H.
353: *AOMC* **1964**, 2, 325
356: *CC* **1972**, 1114
357: *JCS* **1963**, 889
363: *JCSD* **1991**, 173
364: *JCSD* **1975**, 1419
413: *TH* **1978**, 34, 3047
453: *JCSD* **1982**, 2485, 2495
481, 482: *NAT* **1987**, 330, 360
488: *CC* **1973**, 866
CC **1978**, 431
- 505: *AIC* **1996**, 44, 1
CHR **1995**, 95, 439
508: *CC* **1984**, 816
510: *JCSD* **1993**, 17
511: *JCSD* **1992**, 417
519: *JOM* **1993**, 459, 125
675: *CC* **1978**, 99
- Grevels, F. W.
340: *JACS* **1984**, 106, 2027
- Griffith, J. S.
433: *TFS* **1957**, 53, 601
- Grim, S. O.
389: *JOM* **1967**, 7, P9
- Grimes, R. N.
97: *JACS* **1984**, 106, 6187
98: *COMC* **1982**, 1, 473
99: *CHR* **1992**, 92, 251
JOM **1999**, 581, 1
528: *CHR* **1992**, 92, 251
- Groves, J. T.
292: *JCE* **1985**, 62, 928
293: *JACS* **1979**, 101, 1032
- Grubbs, R. H.
311: *JACS* **1980**, 102, 3270
OM **1982**, 1, 1658
636: *AC* **1995**, 107, 2179
637: *JACS* **2000**, 122, 58
638: *JACS* **1995**, 117, 2108
- Grützmacher, H.
223: *AC* **2006**, 118, 6305
616: *OM* **2000**, 19, 2097
- Grutzner, J. B.
63: *JACS* **1973**, 95, 7075
- Gschwind, R.
233: *OM* **2000**, 19, 2868
- Guggenberger, L. J.
373: *JACS* **1972**, 94, 3779
459: *IC* **1973**, 12, 294
- Guido, M.
67: *JCP* **1976**, 65, 1397
- Guigliarelli, B.
294: *BIOC* **1997**, 36, 7847
- Günther, H.
420: *OMR* **1980**, 13, 210
- Guntz, A.
23: *CREN* **1887**, 105, 673
- Guselnikov, L. E.
145: *CC* **1967**, 864
- H**
- Haaland, A.
61: *JOM* **1975**, 85, 279
69: *CC* **1985**, 266
107: *JOM* **1978**, 755, 245

- 198: *ACS* 1993, 47, 368
 269: *JACS* 1990, 112, 4547
 452: *JOM* 1966, 5, 470
JOM 1979, 173, 293
- Haddon, R. C.
 504: *ACR* 1992, 25, 127
- Hafner, W.
 13, 400: *AC* 1959, 71, 284
 486: *ZNB* 1955, 10b, 665
 612: *AC* 1962, 74, 93
- Hall, M. B.
 312: *JACS* 1984, 106, 1576
- Hallwachs, W.
 11: *ANC* 1859, 109, 206
- Halpern, J.
 25: *POL* 1988, 7, 1483
 78: *JACS* 1964, 86, 2311
 271: *ICA* 1985, 100, 41
 290: *SCI* 1985, 227, 869
 622: *JMC* 1976, 2, 65
 623: *JACS* 1977, 99, 8055
 625: *JACS* 1987, 109, 1746
- Hammond, G. S.
 25: *JACS* 1955, 77, 334
- Hanusa, T. P.
 65: *POL* 1990, 9, 1345
 66: *CHR* 1993, 93, 1023
 67: *OM* 1986, 5, 1285
 192: *IC* 1998, 37, 163
- Harder, S.
 14, 37: *AC* 1994, 106, 1830
 48: *OM* 1996, 15, 118
- Harris, R. K.
 426: *OM* 1988, 7, 388
- Hartwig, J. F.
 84: *SCI* 2000, 287, 1995
 86: *JACS* 1993, 115, 4908
SCI 1997, 277, 211
 274: *SCI* 2000, 287, 1995
 605: *ACR* 1998, 31, 852
 608: *AC* 1998, 110, 2154
 609: *JACS* 2000, 122, 9546
- Hashimoto, H.
 72: *BSCJ* 1973, 46, 3257
- Hawkes, G. E.
 436: *IC* 1991, 30, 1489
- Hawthorne, M. F.
 13: *JACS* 1960, 82, 3228
ACR 1968, 1, 281
 96: *ACR* 1968, 1, 281
AC 1999, 111, 1130
 99: *JACS* 1965, 87, 1818
 100: *AC* 1993, 105, 997
 525: *ACR* 1968, 1, 281
- Hayashi, T.
 476: *ACR* 2000, 33, 354
 593: *PAC* 1988, 60, 7
 597: *JACS* 1991, 113, 1417
- Heaton, B. R.
 436: *JCSD* 1995, 1985
- Heck, J.
 483: *CEJ* 1996, 2, 100
 515: *JACS* 1983, 105, 2905
- Heck, R. F.
 13: *JOC* 1972, 37, 2320
 261: *JACS* 1976, 98, 4115
 593: *JOC* 1972, 37, 2320
OR 1982, 27, 345
 628: *JACS* 1961, 83, 4023
- Hein, F.
 12: *CB* 1919, 52, 195
 191: *ZAC* 1947, 254, 138
 300, 486: *CB* 1919, 52, 195
- Helmchen, G.
 591: *CC* 2007, 675
- Hendrickson, D. N.
 456: *CC* 1985, 1095
IC 1975, 14, 2331
- Henning, T.
 489: *SCI* 1998, 282, 2204
- Henry, P. M.
 613: *JMC* 1982, 16, 81
OM 1988, 7, 1677
- Hensen, K.
 156: *AC* 1983, 95, 739
- Herberhold, M.
 356: *JOM* 1978, 152, 329
 379: *AC* 1983, 95, 332
 455: *AC* 1995, 107, 1985
- Herberich, G. E.
 526: *JOM* 1987, 319, 9
 528: *AC* 1970, 82, 838
 528: *CB* 1976, 109, 2382
 530: *JOM* 1980, 192, 421
- Herrmann, W. A.
 270: *AC* 1988, 100, 420
ACR 1997, 27, 169
CHR 1997, 31, 3197
CIUZ 1999, 33, 192
 304: *JOM* 1975, 97, 245
 306, 308: *AC* 1997, 109, 2257
 379: *AC* 1983, 95, 331
 468: *POL* 1987, 6, 1165
 471: *AC* 1986, 98, 1109
 543: *AC* 1985, 97, 1060
 551: *CM* 1985, 4, 172
 576: *JOM* 1993, 462, 163
- Herskovitz, T.
 384: *JACS* 1983, 105, 5914
- Hieber, W.
 12: *CB* 1928, 61, 558
NAW 1931, 19, 360
 342: *ZNB* 1960, 15b, 271
- Hinze, J.
 17: *JACS* 1963, 85, 148
AC 1996, 108, 162
- Hisatome, M.
 455: *JACS* 1986, 108, 1333
- Ho, W.
 14: *JACS* 1999, 121, 8479
- Hoberg, H.
 441: *AC* 1978, 90, 138
- Hoffmann, R.
 13: *AC* 1982, 94, 725
 85: *JCP* 1962, 37, 2872
 251: *JACS* 1979, 101, 3821
 321: *IC* 1975, 14, 1058
JACS 1980, 102, 7667
 335: *IC* 1998, 37, 1080
 367: *JACS* 1979, 101, 3801
 415: *NJC* 1985, 9, 41
 451: *JACS* 1976, 98, 1729
 465: *JACS* 1976, 98, 3219
 499: *JACS* 1983, 105, 3396
 532: *NJC* 1979, 3, 39
- Hoffmann, R. W.
 62: *CSR* 2003, 32, 225
 85: *AC* 1982, 94, 569
 134: *THL* 1978, 13, 1107
- Hogan, J. P.
 649: *IEC* 1956, 48, 1152
- Hogenkamp, H. P. C.
 291: *BIOC* 1991, 30, 2713
- Hoppe, D.
 44: *AC* 1997, 109, 2377
- House, H. O.
 228: *JOC* 1966, 31, 3128
 238: *JOC* 1968, 33, 949
- Hoveyda, A. H.
 477: *JACS* 1993, 115, 6997
 638: *CEJ* 2001, 7, 945
- Howard, J. A.
 178: *CPL* 1972, 15, 322
- Hsieh, H. L.
 44: *JPS* 1957, 25, 245
- Hudson, A.
 178: *JCSD* 1976, 2369
- Hübel, W.
 565: *JACS* 1962, 84, 4633
- Huttner, G.
 219: *AC* 1982, 94, 210
 307: *CB* 1972, 105, 67
 528: *CB* 1972, 105, 3424
 531: *AC* 1971, 83, 541

- I**
 Ibers, J. A.
 343: *IC* **1969**, 8, 1928
 470: *IC* **1975**, 14, 3060
 Irvine, S. J. C.
 220: *CT* **1987**, 2, 54
 Issleib, K.
 210: *ZAAC* **1965**, 339, 298
- J**
 Jacobsen, E. N.
 616: *JACS* **1990**, 112, 2801
 Jaffe, H. H.
 17: *JACS* **1963**, 85, 148
 AC **1996**, 108, 162
 Jagner, S.
 246: *IC* **1990**, 29, 5241
 Jaouen, G.
 481: *CEJ* **2003**, 9, 5223
 Jaun, B.
 297: *HCA* **1991**, 74, 697, 700
 Jennings, P. W.
 281: *CHR* **1994**, 94, 2241
 Jernelöv, A.
 77: *NAT* **1969**, 223, 754
 Jira, R.
 402: *THL* **1971**, 1227
 Job, A.
 12: *BSCF* **1927**, 41, 1041
 Johnels, D.
 41: *MRC* **1998**, 36, 5151
 Johnson, B. F. G.
 355: *CC* **1978**, 340
 497: *CC* **1985**, 1682
 555: *JCSD* **1994**, 521
 560: *TSC* **1981**
 561: *JCSD* **1994**, 521
 Johnson, J. B.
 332: *JACS* **1977**, 99, 7132
 Jonas, K.
 363: *AC* **1985**, 97, 292
 392: *AC* **1983**, 95, 729
 458: *AC* **1997**, 109, 1790
 502: *AC* **1983**, 95, 637
 JACS **1983**, 105, 5479
 Jones, N. L.
 458: *JACS* **1988**, 110, 6596
 Jones, W. D.
 280: *JACS* **1998**, 120, 2843
 Jordan, R. F.
 473: *JCE* **1988**, 65, 285
 AOMC **1991**, 32, 32
 Jorgensen, W. L.
 140: *JACS* **1990**, 112, 697
- Jutzi, P.
 14: *CB* **1989**, 122, 1629
 66: *CIC* **1987**, 6, 123
 97: *AC* **1977**, 89, 339
 JOM **1978**, 161, C5
 143: *CB* **1989**, 122, 1629
 157: *SCI* **2004**, 305, 849
 163: *CB* **1980**, 113, 757
 181: *CHR* **1999**, 99, 969
 CIUZ **1999**, 33, 342
 182: *AC* **1979**, 91, 81
 203: *AC* **1983**, 95, 244
- K**
 Kabalka, G. W.
 600: *CC* **2001**, 775
 Kagan, H. B.
 460: *JOC* **1995**, 60, 2502
 624: *JACS* **1972**, 94, 6429
 Kahn, O.
 484: *JACS* **1991**, 113, 7987
 Kalinin, V. N.
 603: *THL* **1992**, 33, 373
 Kaltsoyannis, N.
 244: *JCSD* **1997**, 1
 Kaminsky, W.
 14: *AC* **1985**, 97, 507
 653: *AC* **1980**, 92, 400
 Kasai, P.
 116: *JACS* **1975**, 97, 5609
 Kashiwa, H.
 659: *CEE* **1986**, 18, 14
 Katz, T. J.
 458: *JACS* **1962**, 84, 865
 641, 642: *JACS* **1985**, 107, 737
 Kaupp, M.
 124: *OM* **1998**, 17, 5009
 169: *CEJ* **1999**, 5, 3631
 269: *CEJ* **1998**, 4, 1678
 Kealy, T. J.
 443: *NAT* **1951**, 168, 1039
 Keim, W.
 644: *AC* **1990**, 102, 251
 Keinan, E.
 174: *THL* **1982**, 23, 477
 Kettle, S. F. A.
 439: *IC* **1964**, 3, 604
 Kharash, M. S.
 228: *JACS* **1931**, 43, 2306
 247: *JACS* **1941**, 53, 3053
 King, R. B.
 284: *JOM* **1964**, 2, 15
 399: *IC* **1968**, 7, 1044
 Kipping, L. F. S.
 12, 138: *JCS* **1901**, 79, 449
- Klabunde, K. J.
 58: *JOM* **1974**, 71, 309
 364: *IS* **1979**, 19, 59
 402: *JACS* **1977**, 99, 2509
 500: *JACS* **1978**, 100, 1313
 Klemperer, W. G.
 332: *JACS* **1977**, 99, 7132
 Klinkhammer, K. W.
 120: *AC* **1994**, 106, 721
 126: *AC* **1997**, 109, 2414
 209: *IC* **1995**, 34, 4134
 Knochel, P.
 70: *CB* **1997**, 130, 1021
 CER **1993**, 93, 2117
 JOC **1989**, 54, 5200
 JOC **1991**, 56, 5974
 Knowles, W. S.
 624: *ACR* **1983**, 16, 106
 Kochi, J. K.
 54: *JACS* **1973**, 95, 1340
 170: *JACS* **1980**, 102, 2141
 240, 248: *JCSD* **1973**, 2620
 248: *OM* **1999**, 18, 2241
 262: *JOM* **1986**, 300, 139
 341: *JACS* **1983**, 105, 61
 Koetzle, T. F.
 452: *ACRB* **1979**, 35, 1074
 Kölle, U.
 462: *JOM* **1983**, 243, C27
 473: *CCR* **1994**, 135/136, 623
 Köpf, H.
 13, 480: *AC* **1979**, 91, 509
 Köpf-Maier, P.
 13: *AC* **1979**, 91, 509
 Koridze, A. A.
 421, 431: *JOM* **1983**, 254, 345
 Krätschmer, W.
 505: *NAT* **1990**, 347, 354
 Kreindlin, A. Z.
 461: *JOM* **2000**, 616, 106
 Kreiter, C. G.
 308: *AC* **1969**, 81, 780
 370: *JOM* **1974**, 77, 353
 520: *ZNB* **1977**, 32b, 408
 Krogh-Jespersen, K.
 332: *JACS* **1996**, 118, 12165
 337: *JACS* **1996**, 118, 12159
 Kroon, P. A.
 513: *JOM* **1970**, 25, 451

- Krüger, C.
 299: *IJC* 1972, 10, 201
 404: *OM* 1985, 4, 285
 515: *IC* 1976, 15, 251
JOM 1976, 122, 265
- Kubas, G. J.
 14, 276, 277, 611: *JACS* 1995, 117, 1159
- Kudinov, A. R.
 465: *JOM* 1987, 336, 187
- Kuhn, N.
 518: *ANH* 1996, 2, 179
CB 1991, 124, 89
- Kuivila, H. G.
 175: *JOC* 1966, 31, 772
 422: *JACS* 1974, 96, 1640
- Kumada, M.
 64, 589: *JACS* 1972, 94, 4374
 70: *JACS* 1984, 106, 158
 142: *AOMC* 1981, 19, 51
 148: *JOM* 1975, 86, C27
 476: *THL* 1974, 4408
- Kündig, E. P.
 494: *JOM* 1985, 286, 183
- Kutznetsov, N. T.
 585: *RAKH* 1986, 11456
- Kuwajima, K.
 134: *AC* 1976, 88, 539
- L**
- Ladenburg, A.
 138: *ANC* 1872, 42, 41
- Lagow, R. J.
 32: *CC* 1972, 1078
- Lagowski, J. J.
 494: *OM* 1987, 6, 1267
- Lamanna, W. M.
 503: *OM* 1987, 6, 1583
- Lambert, J. B.
 136: *ACR* 1999, 32, 183
 156: *CHR* 1995, 95, 1191
 157: *AC* 1997, 109, 389
SCI 2002, 297, 825
 168: *JACS* 1999, 121, 5001
- Lammertsma, K.
 114: *IC* 1989, 28, 313
- Lappert, M. F.
 13, 151: *JCSD* 1976, 2268
 162: *CC* 1976, 261
 163: *CC* 1977, 458
 164: *CC* 1984, 480
 179: *JCSD* 1976, 2268
 190: *JCSD* 1977, 999
 205: *JOM* 1987, 320, C27
 206: *JCSD* 1980, 2428
 231: *CC* 1973, 475
 304: *JCSD* 1977, 2172
 567, 568: *CC* 1988, 1007
- Laszlo, P.
 83: *AC* 2000, 112, 2151
- Lauher, J. W.
 552: *JACS* 1981, 103, 7648
- Lawless, G. A.
 453: *JACS* 1998, 120, 10264
- LeBlanc, F. C.
 245: *RACP* 1850, 30, 483
- Lehn, J.-M.
 478: *AC* 1988, 100, 92
- Leigh, G. J.
 219: *AICR* 1983, 27, 197
- Leitner, W.
 383, 384: *CCR* 1996, 153, 257
 386: *JACS* 1997, 119, 4432
 432: *CEJ* 1997, 3, 755
- Lewis, J.
 407: *JCSD* 1974, 2368
 497: *CC* 1985, 1682
 555: *JCSD* 1975, 2606
- Lewis, L. N.
 611: *JACS* 1986, 108, 7228
JACS 1990, 112, 5998
- Lindahl, P. A.
 295: *NATSB* 2003, 10, 271
- Liotta, D.
 223: *SCI* 1986, 231, 356
- Lippard, S. J.
 348: *IC* 1981, 20, 310
 480: *CHR* 1999, 99, 2467
- Lipscomb, W. N.
 13: *AC* 1977, 89, 685
 36: *JACS* 1980, 102, 4572
 92: *JCP* 1958, 62, 381
JCP 1962, 37, 2872
- Lipshutz, B. H.
 235: *AC* 1994, 100, 1962
JACS 1993, 115, 9276
- Lledós, A.
 277: *CSR* 2004, 33, 175
- Locher, G. L.
 100: *AJRT* 1936, 36, 1
- Longoni, G.
 558: *AC* 1979, 91, 86
- Longuet-Higgins, H. C.
 13, 440: *JCS* 1956, 1969
- Lotz, S.
 347: *IC* 1986, 25, 3053
- Löwig, C. J.
 11: *JPR* 1853, 60, 304
ANC 1853, 88, 318
- Lyssenko, K. A.
 509: *RCBIE* 2001, 50, 130
- M**
- MacDiarmid, A. G.
 607: *MCLC* 1985, 129, 173
- Mack, W.
 225: *AC* 1966, 78, 940
- Magdesieva, N. N.
 225: *DANS* 1969, 185, 384
- Magnus, P. D.
 603: *JOC* 1990, 55, 1709
- Maier, G.
 13: *CB* 1982, 115, 801
 93: *CB* 1985, 118, 1644
 146: *AC* 1985, 93, 615
 147: *CB* 1082, 115, 801
 153: *AC* 1994, 106, 486
- Maitlis, P. M.
 398: *ACR* 1976, 9, 93
- Manchot, W.
 246: *CB* 1925, 58, 2175
- Mann, K. R.
 502: *OM* 1982, 1, 485
- Manna, J.
 299: *AOMC* 1995, 38, 79
- Manners, I.
 456: *AOMC* 1995, 37, 131
- Mansuy, D.
 302: *AC* 1978, 90, 828
- Marder, T. B.
 457: *JOM* 1990, 394, 777
- Märkl, G.
 148: *AC* 1988, 100, 1009
 164: *THL* 1980, 405
 211: *AC* 1966, 78, 907
 216: *AC* 1986, 98, 286
- Marko, I. E.
 127: *JOC* 1990, 55, 3368
- Markó, L.
 628: *FRHC* 1984, 4, 1
- Marks, T. J.
 163: *JACS* 1971, 93, 7090
 179, 190: *JACS* 1973, 95, 769
 358: *JACS* 1977, 99, 3877
 491: *JACS* 1996, 118, 627
 568: *JACS* 1984, 106, 6841
 573: *JACS* 1992, 114, 10358
 579: *JACS* 1986, 108, 425
 609: *JACS* 1994, 116, 10241
OM 1994, 13, 439
OM 1996, 15, 3770
 655: *JACS* 1991, 113, 3623
 659: *OM* 1997, 16, 3649
- Martin, R. L.
 472, 539: *JCS* 1965, 4709

- Martinengo, S.
561: *CC* **1986**, 1282
- Martinho Simões, J. A.
283: *CHR* **1990**, 90, 629
- Marynick, D. S.
339: *JACS* **1984**, 106, 4064
- Masamune, S.
85: *JACS* **1985**, 107, 4549
151: *JACS* **1982**, 104, 1150
164: *THL* **1984**, 25, 4191
176: *JACS* **1983**, 105, 630
179: *JACS* **1985**, 107, 6390
- Masuda, T.
390: *ACR* **1984**, 17, 51
- Mathey, F.
521: *JACS* **1977**, 99, 3537
OMS **1986**, 3, 259
CCR **1994**, 137, 1
524: *CB* **1996**, 129, 263
532: *IC* **1995**, 34, 5070
- Matsumoto, H.
147: *CC* **1988**, 1083
- Mawby, R. J.
260: *IC* **1971**, 10, 854
457: *JCSA* **1969**, 2403
- Mays, H. J.
553: *JCSD* **1972**, 1022
- McCleverty, J. A.
245: *JCSD* **1973**, 2571
- McConnell, H. M.
53: *JCP* **1956**, 24, 632, 764
484: *WELCH* **1967**, 11, 144
- McKeever, L. D.
40: *CC* **1969**, 750
JACS **1969**, 91, 1057
- McKillop, A.
127: *ACR* **1970**, 3, 328
- McQuillin, F. J.
281: *JCSD* **1972**, 2123
- Melrose, M. P.
254: *JCE* **1996**, 73, 498
- Merola, J. S.
336: *OM* **1981**, 1, 1731
- Meyer, K.
568: *JACS* **2003**, 125, 15734
- Meyer, O.
295: *SCI* **2001**, 293, 1281
- Meyer, T. J.
355: *JACS* **1980**, 102, 7794
356: *JOM* **1974**, 67, 67
- Michl, J.
18: *OM* **1989**, 8, 2804
- Midgley, T.
12: *IEC* **1922**, 14, 894
- Miller, J. S.
484: *JACS* **1987**, 109, 769
AC **1994**, 106, 399
- Miller, S. A.
12, 443: *JCS* **1952**, 632
- Milstein, D.
14, 282: *NAT* **1993**, 364, 699
AC **1999**, 111, 918
286: *JACS* **1995**, 117, 8674
- Mimoun, H.
615: *AC* **1982**, 94, 750
- Mingos, D. M. P.
244: *JCSD* **1976**, 1163
NAT **1990**, 345, 113
413: *TH* **1978**, 34, 3047
546: *CHR* **1990**, 20, 383
- Mislow, K.
202: *JACS* **1972**, 94, 291
- Mizoroki, T.
593: *BCSJ* **1971**, 44, 581
- Moiseev, I. I.
614: *DANS* **1960**, 133, 377
- Mond, L.
12: *JCS* **1890**, 57, 749
- Mori, M.
642: *SL* **1994**, 1020
- Morley, C P.
221: *OM* **1997**, 16, 1906
- Morokuma, K.
623: *JACS* **1988**, 110, 3773
- Morrison, J. A.
222: *JACS* **1990**, 112, 744
- Mortillaro, L.
224: *JPS* **1965**, 33, 581
- Mortreux, A.
640: *CC* **1974**, 786
- Muettterties, E. L.
355: *IC* **1980**, 19, 3337
493: *JACS* **1978**, 100, 7425
565: *JACS* **1980**, 102, 6648
- Muir, K. W.
298: *JCSD* **1977**, 1593
- Müller, J.
13, 365: *CB* **1972**, 105, 3346
- Müller, R.
16, 137, 144: *JCE* **1965**, 42, 41
- Mulliken, R. S.
17: *JCP* **1934**, 2, 782;
1935, 5, 573
- Murai, S.
642: *JACS* **1994**, 110, 6049
- Murata, I.
226: *AC* **1990**, 102, 450
- Murrell, J. N.
448: *JOM* **1980**, 192, 399
- N**
- Nagase, S.
147: *CC* **1985**, 1121
ACR **1995**, 28, 469
152: *PAC* **1993**, 65, 675
- Nakamura, A.
59: *ACR* **1985**, 18, 120
CL **1982**, 1277
- Nakamura, E.
238: *SL* **1991**, 539
504: *CL* **2000**, 270
505: *JACS* **2002**, 124, 9354
- Nast, R.
300: *CCR* **1982**, 47, 89
- Natta, G.
13: *SCIA* **1961**, 205, 33
651: *AC* **1964**, 76, 553
653: *AC* **1957**, 69, 686
- Nef, J. V.
305: *ANC* **1895**, 287, 359
- Negishi, E.-I.
70: *ACR* **1982**, 15, 340
- Nesmeyanov, A. N.
242: *JOM* **1980**, 201, 343
501: *THL* **1963**, 1725
- Neumann, W. P.
155: *JOM* **1984**, 264, 179
174: *ANC* **1965**, 683, 11, 25
178: *CB* **1982**, 115, 2783
- Newcomb, M.
292: *JACS* **1995**, 117, 12085
- Nicholas, K. M.
384: *JACS* **1992**, 114, 6579
396: *ACR* **1987**, 20, 207
- Nicholson, B. K.
207: *AC* **2005**, 117, 963
- Nixon, J. F.
399: *AC* **1987**, 99, 497
CC **1981**, 1141
520: *CC* **1986**, 737
- Noltes, J.
181: *JOM* **1975**, 99, 71
232: *JACS* **1979**, 101, 6593
- Normant, J. F.
45: *CEJ* **1999**, 5, 2055
239: *THL* **1971**, 2583
- Norton, J. R.
278: *JACS* **1989**, 111, 3897
370: *CC* **1989**, 703
JACS **1982**, 104, 7325

- Nöth, H.
82: *CHR* 1985, 85, 399
275: *CB* 1960, 93, 2238
524: *CB* 1973, 106, 2222
609: *AC* 1985, 97, 855
- Novak, B. M.
599: *JACS* 1991, 113, 7411
- Noyori, R.
14: *JACS* 1986, 108, 6071
71: *AC* 1991, 103, 34
JACS 1986, 108, 6071
236: *JACS* 1979, 101, 3129
387: *JACS* 1996, 118, 344
596: *ACR* 1990, 23, 345
626: *ACR* 1990, 23, 345
IC 1988, 27, 566
JACS 1988, 110, 629
- Nozaki, K.
630: *JACS* 1997, 119, 4413
- O**
- O'Connor, M. J.
77: *AJC* 1986, 39, 1167
- Odum, J. D.
101: *JACS* 1975, 97, 4527
- Öfele, K.
304: *AC* 1968, 80, 1032
305: *JOM* 1968, 12, P42
516: *CB* 1958, 91, 2395
517: *CB* 1966, 99, 1732
- Ogura, F.
33: *JOC* 1989, 54, 5627
- Öhrström, L.
432: *CIC* 1996, 18, 305
JACS 1994, 116, 3405
- Okazaki, R.
148: *JACS* 2000, 122, 5648
218: *JACS* 1998, 120, 433
SCI 1997, 277, 78
224: *JACS* 1989, 111, 594
225: *JACS* 1993, 115, 7019
- Olah, G. A.
100: *JACS* 1978, 100, 6299
156: *JACS* 1987, 109, 5123
- Olbrich, F.
37, 48: *OM* 1997, 16, 3855
- Oliver, J. P.
118: *IC* 1981, 20, 2335
- Ono, Y.
138: *JOM* 1997, 531, 67
- Oprunenko, Y. F.
499: *JOM* 1988, 338, 357
JOM 2009, 694, 1195
- Orchin, M.
357: *JOM* 1978, 162, 189
- Orgel, L. E.
13, 440: *JCS* 1956, 1969
255: *AICR* 1960, 2, 1
- Orpen, A. G.
497: *CC* 1985, 1576
- Osborn, J. A.
623: *JACS* 1976, 98, 2134
- Overman, L. E.
597: *PAC* 1994, 66, 1423
- Owen, S. M.
546: *POL* 1988, 7, 253
- Ozin, G. A.
247: *AC* 1975, 87, 314
- P**
- Paerson, A. J.
413: *JCSP I* 1978, 495
- Paetzold, P.
88: *AC* 1991, 103, 199
- Pale, P.
239: *THL* 1987, s, 6447
- Paneth, F. A.
12, 185: *CB* 1929, 62, 1335
208: *TFS* 1934, 30, 179
- Paquette, L. A.
41: *JACS* 1990, 112, 8776
- Pasman, P.
461: *JOM* 1984, 276, 387
- Pauling, L.
12, 16: *JCP* 1935, 3, 828
17: *JACS* 1932, 54, 3570
169: *JCP* 1969, 51, 2767
331: *JCP* 1935, 3, 828
- Pauson, P. L.
12: *NAT* 1951, 168, 1039
376: *CC* 1974, 257
396: *TE* 1985, 41, 5855
443: *NAT* 1951, 168, 10
517: *JOM* 1964, 1, 471
PCS 1962, 326
- Pearson, A. J.
412, 413: *ACR* 1980, 13, 463
- Peel, J. B.
225: *JCS* 1928, 2628
- Perutz, R. N.
275: *CHR* 1996, 96, 3125
450: *CSR* 1988, 17, 453
- Peters, K. S.
24: *SCI* 1988, 241, 1053
360: *JACS* 1986, 108, 2511
- Petersen, D. J.
135: *JOC* 1968, 33, 780
- Pettit, R.
13, 440: *JACS* 1965, 87, 131, 3254
443: *JACS* 1966, 88, 1328
620: *JACS* 1981, 103, 1287
- Petz, W.
346: *JOM* 1978, 146, C23
- Pfaltz, A.
596: *ACS* 1996, 50, 189
- Pilar, F. L.
254: *JCE* 1978, 55, 2
- Pittman, C. U.
258: *JOM* 1974, 67, 295
- Plückthun, A.
340: *NATBT* 1999, 17, 897
- Poë, A.
341: *CC* 1975, 733
- Poiblanc, R.
353: *IC* 1972, 11, 1858
- Poliakoff, M.
341: *CC* 1977, 841
550: *IC* 1986, 25, 3597
- Polichnowski, S. W.
622: *JCE* 1986, 63, 206
- Pommer, H.
588: *PAC* 1975, 43, 527
- Pope, W. J.
12: *JCS* 1909, 95, 371
247: *JCS* 1907, 91, 2061
266: *JCS* 1909, 95, 371
- Pople, J. E.
420: *MP* 1964, 8, 1
- Pörschke, K.
51, 513: *JACS* 1997, 119, 3773
- Power, P. P.
14: *JACS* 1996, 118, 11966
37: *OM* 1991, 10, 1282
91: *AC* 1987, 99, 1320
112: *AC* 1988, 100, 1765
124: *JACS* 1998, 120, 2202
126: *CHR* 1999, 99, 3463
JACS 1997, 119, 11705
165: *AC* 2002, 114, 1863
JACS 1996, 118, 11966
182: *JACS* 2002, 124, 5930
193: *JACS* 2000, 122, 3524
194: *CC* 2004, 2091
218: *JACS* 1983, 107, 8211
219: *JACS* 1999, 121, 3357
232: *JACS* 1990, 112, 8008

- 233: *JACS* **1985**, 107, 4337
 435: *IC* **2000**, 39, 5450
 Prew, R.
 372: *HCA* **1988**, 71, 1116
 Proctor, W. G.
 428: *PHR* **1951**, 81, 21
 Pruett, R. L.
 536: *US Patent* **1976**, 3
 Pryce, M. T.
 518: *OM* **2000**, 19, 3867
 Puddephatt, R. J.
 192: *JCSD* **1979**, 228
 Pyykkö P.
 197: *CHR* **1988**, 88, 563
 215, 250: *CHR* **1997**, 97, 597
 222: *MP* **1990**, 70, 701
- R**
 Raithby, P. R.
 552: *POL* **1998**, 17, 2829
 RajanBabu, T. V.
 604: *JACS* **1992**, 114, 6265
PAC **1994**, 66, 1535
 Ramsay, N. F.
 416: *PHR* **1950**, 78, 699;
1952, 86, 243
 Ramsden, H. E.
 59: *US Patent* **1967**, 3, 354 190
 Raston, C. L.
 59: *JOM* **1988**, 341, 39
 Ratner, M. A.
 482: *CHR* **1994**, 94, 195
 Rauchfuss, T. R.
 517: *PIC* **1991**, 39, 259
 Rausch, M. D.
 439: *JACS* **1970**, 92, 4981
 460: *JOM* **1967**, 10, 127
 510: *JOM* **1991**, 403, 279
 Raymond, K. N.
 452, 454: *JACS* **1979**, 101, 892
 582: *IC* **1972**, 11, 3030
JACS **1969**, 91, 5667
 Reed, A. E.
 130: *JACS* **1990**, 112, 1434
 Reed, C.A.
 100: *ACR* **1998**, 31, 133
SCI **2000**, 289, 101
 156: *ACR* **1999**, 31, 325
 157: *JACS* **1996**, 118, 2922
SCI **2002**, 297, 825
 246: *ACR* **1998**, 31, 133
- Reetz, M. T.
 46: *AC* **1980**, 92, 1044
 47: *AC* **1987**, 99, 478
 Regitz, M.
 215: *AC* **1989**, 101, 1035
CB **1997**, 130, 823
 Reich, H. J.
 170: *JACS* **1986**, 108, 2102
 220, 223: *JACS* **1973**, 95, 5813
 Reihlen, H.
 361: *ANC* **1930**, 482, 161
 Reppe, W.
 12, 394: *ANC* **1948**, 560, 1
 632: *ANC* **1953**, 582, 1
 665: *CA* **1952**, 46, 6143
 Retey, J.
 290: *AC* **1990**, 102, 373
 Rheingold, A. L.
 210: *JACS* **1982**, 104, 4727
 217: *IC* **1973**, 12, 2845
 515: *JACS* **1984**, 106, 3052
 Richey, H. G.
 60: *JACS* **1988**, 110, 4844
 Richmond, T. G.
 284: *CHR* **1994**, 94, 373
 Rieger, P. H.
 262: *CC* **1981**, 265
 Rieke, R. D.
 58: *ACR* **1977**, 10, 301
SCI **1989**, 246, 126
 59: *JOC* **1991**, 56, 3109
 Robinson, G. H.
 14: *JACS* **1997**, 119, 5471
 125: *OM* **1997**, 16, 4511
 126: *JACS* **1995**, 117, 7578
JACS **1997**, 119, 5471
 Rochow, E. G.
 12, 138: *JCE* **1965**, 42, 41
 Roddick, D. M.
 285: *OM* **1991**, 10, 591
 Roelen, O.
 12: *AC* **1948**, 60, 62
 Roesky, H. W.
 124: *AC* **1998**, 110, 2059
 Roos, B.
 365: *JACS* **1977**, 99, 4617
 Roper, W. R.
 300, 538: *AC* **2000**, 112, 766
CC **1982**, 811
 304: *JACS* **1983**, 105, 5939
 312: *JOM* **1986**, 300, 167
 320, 347: *JACS* **1980**, 102, 1206
- 378: *JACS* **1979**, 101, 503
 379: *JOM* **1978**, 159, 73
 Rösch, N.
 244: *IC* **1991**, 30, 3986
 Rosenblum, M.
 375: *ACR* **1974**, 7, 122
 459: *JACS* **1960**, 82, 5249
JACS **1966**, 88, 4178
 Rosseinsky, M. J.
 503: *JMAC* **1995**, 5, 1
 Rotruck, J. T.
 227: *SCI* **1973**, 179, 588
 Rouhi, A. M.
 184: *CEN* **1998**, 27, April, 41
 Rudolph, R. W.
 95: *IC* **1972**, 11, 1974
 Rundle, R. E.
 131: *SPC* **1963**, 1, 81
 Ryabov, A. D.
 127: *TH* **1983**, 39, 2381
 271: *CHR* **1990**, 90, 403
 Rybinskaya, M. I.
 465: *JOM* **1987**, 336, 187
- S**
 Sacconi, L.
 439: *AC* **1980**, 92, 967
 Sadler, P. J.
 500: *JACS* **2003**, 125, 173
 Saheki, Y.
 59: *CL* **1987**, 2299
 Saillard, J.-Y.
 450: *JACS* **1998**, 120, 11693
 Saji, T.
 479: *CC* **1986**, 716
 Sakurai, H.
 90: *JOM* **1992**, 441, 411
 134: *THL* **1978**, 3043
PAC **1982**, 54, 1
 147: *JACS* **1993**, 115, 5853
 149: *JOM* **1973**, 63, C10
 160: *AC* **1989**, 101, 97
 165: *CC* **1971**, 1581
 Salzer, A.
 375, 424: *HCA* **1987**, 70, 1487
 516: *JACS* **1990**, 112, 7113
 533: *AC* **1998**, 120, 2196
 534: *AC* **1994**, 106, 1026
 Samorjai, G. A.
 497: *PAC* **1988**, 60, 1499
 Samuel, E.
 495: *JACS* **1998**, 120, 8088

- Sanderson, R. T.
17: *JCE* **1952**, 29, 539
JCE **1954**, 31, 2
- Satake, K.
531: *AC* **2004**, 116, 754
- Satgé, J.
160: *SYNM* **1993**, 58, 267
162: *JOM* **1973**, 56, 1
- Sato, S.
221: *CL* **1998**, 213
- Sattelberger, A. P.
568: *OM* **1989**, 8, 855
- Saveant, J.-M.
289: *SACR* **1983**, 16, 235
- Schaefer, III, H. F.
116: *JACS* **1989**, 111, 6163
329: *JACS* **1998**, 102, 5298
- Schaeffer, R.
102: *JACS* **1973**, 95, 2496
- Schafarik, A.
11: *ANC* **1959**, 109, 206
- Schaller, G. E.
136: *SCI* **1999**, 283, 996
- Scheffold, R.
290: *NCH* **1988**, 36, 261
- Scherer, O. J.
521: *AC* **1987**, 99, 59
523: *AC* **1985**, 97, 358
- Schlemper, E. O.
171: *IC* **1966**, 5, 507, 511
- Schlenk, W.
12: *CB* **1917**, 50, 262
62: *CB* **1929**, 62, 920
- Schleyer, P.v.R.
36: *AC* **1994**, 106, 1187
OM **1988**, 7, 1597
41: *JACS* **1987**, 109, 970
67: *JACS* **1992**, 114, 8202
143: *JACS* **1986**, 108, 260
154: *OM* **1995**, 14, 1553
190: *JACS* **1993**, 115, 1061
428: *JACS* **2000**, 122, 510
- Schlichting, I.
293: *SCI* **2000**, 287, 1615
- Schlösser, M.
49: *PAC* **1988**, 60, 1627
50: *TH* **1993**, 49, 10175
- Schmalz, H.-G.
397: *AC* **1998**, 110, 955
- Schmid, G.
536: *CHR* **1992**, 92, 1709
- Schmidbaur, H.
122: *AC* **1985**, 97, 893
123: *AC* **1987**, 99, 354
229: *AC* **1973**, 85, 448
241: *ACR* **1975**, 8, 62
243: *AC* **1989**, 101, 464
244: *OM* **1995**, 14, 4969
- Schnöckel, H.
18: *AC* **1991**, 103, 594
IC **1989**, 28, 2895
120: *AC* **1996**, 108, 141
121: *AC* **1996**, 108, 141
AC **1991**, 103, 594
209: *JOM* **1997**, 527, 209
- Schoeller, W. W.
144: *IC* **1987**, 26, 1081
- Schrauzer, G. N.
288: *AC* **1976**, 88, 465
CB **1964**, 97, 3056
530: *AOMC* **1964**, 2, 1
- Schrock, R. R. 18
303: *JACS* **1975**, 97, 6577
307: *JACS* **1975**, 97, 6578
319: *JACS* **1978**, 100, 5962
JACS **1980**, 102, 6608
JACS **1982**, 104, 4291
390: *JACS* **1979**, 101, 263
450: *JACS* **1990**, 112, 6728
635: *OM* **1989**, 8, 2260
635, 636: *ACR* **1990**, 23, 158
640: *OM* **1984**, 3, 1554
- Schubert, U.
277: *AOMC* **1990**, 30, 151
- Schubiger, A. P.
340: *JACS* **1998**, 120, 7987
- Schulman, J. M.
94: *OM* **1989**, 8, 733
- Schumann, H.
502: *CBZ* **1984**, 108, 239, 345
567: *OM* **1984**, 3, 63
- Schützenberger, M. P.
11: *ANC* **1968**, 15, 100
- Schwartz, J.
473: *AC* **1976**, 88, 402
- Schwarz, H.
116, 123: *JACS* **1990**, 112, 8334
153: *AC* **1999**, 111, 344
292: *ACR* **2000**, 33, 139
CEJ **1998**, 4, 193
- Schwarz, K.
227: *JACS* **1957**, 79, 3292
- Schweig, A.
441: *CPL* **1986**, 124, 140
- Schweiger, A.
493: *MP* **1984**, 53, 585
- Scott, L. T.
51: *SCI* **1994**, 265, 1065
- Seebach, D.
46: *HCA* **1980**, 63, 2451
71: *AC* **1991**, 103, 1383
- Seff, K.
536: *JACS* **1977**, 99, 7055
- Seitz, O.
643: *NCH* **2001**, 49, 912
- Sekiguchi, A.
14, 153: *SCI* **2004**, 305, 1758
152: *AC* **1999**, 111, 2331
166: *SCI* **1997**, 275, 60
393: *JACS* **2000**, 122, 5652
- Selegue, J. P.
317, 318: *OM* **1982**, 1, 217
- Sella, A.
223: *AC* **1999**, 111, 2918
- Semmelhack, M. F.
376: *JACS* **1984**, 106, 2715
497: *JOML* **1976**, 1, 361
498: *PAC* **1981**, 53, 2379
- Sen, A.
645: *JACS* **2001**, 123, 7423
- Seppelt, K.
197: *AC* **1994**, 106, 1044
269: *AC* **2000**, 112, 1326
CEJ **1998**, 4, 1687
- Seyferth, D.
216: *OM* **1982**, 1, 859
686, 696, 703, 704, 706
- Shannon, R. D.
563: *ACRA* **1976**, A 32, 751
- Shapley, J. R.
504: *JACS* **1996**, 118, 9192
- Sharpe, A. G.
246: *CCC* **1987**, 2, 14
- Sharpless, K. B.
220, 223: *JACS* **1973**, 95, 6137
615: *JOC* **1977**, 42, 1587
616: *JACS* **1987**, 109, 5765
- Sheldrick, G. M.
119: *JCS* (A) **1970**, 28
- Shibasaki, M.
592: *JOM* **1999**, 576, 1
- Shilov, A. E.
13: *ZFK* **1969**, 43, 2174
CCR **1977**, 24, 97
272: *NJC* **1983**, 7, 729
273: *ZFK* **1969**, 43, 2174
- Shinohara, H.
505: *NAT* **1995**, 377, 46
- Shriver, D. F.
266: *ACR* **1970**, 3, 231

- Shur, V. B.
504: *EJIC* 1999, 1855
- Siebert, W.
527: *AC* 1977, 89, 483, 857
AC 1985, 97, 769
530: *ZNB* 1987, 42b, 186
- Sienko, M. J.
536: *IC* 1983, 22, 3773
- Silver, J.
220: *JOM* 1977, 129, 437
- Sita, L.
176: *JACS* 1989, 111, 6454
- Sitzmann, H.
204: *ZNB* 1997, 52, 398
- Skell, P. S.
364: *JACS* 1974, 96, 626
488: *JACS* 1974, 96, 1945
JACS 1973, 95, 3337
- Skinner, H. A.
491: *PAC* 1985, 57, 79
- Smart, J. C.
462: *JACS* 1979, 101, 3853
- Smidt, J.
13, 400: *AC* 1959, 71, 284
612: *AC* 1959, 71, 176
AC 1962, 74, 93
- Smith, G. P.
25: *JACS* 1984, 106, 3905
- Snapper, M. L.
638: *JACS* 1995, 117, 9610
- Sobota, P.
653: *JCSD* 2001, 1379
- Sommer, L. H.
158: *JACS* 1973, 95, 7700
611: *JACS* 1947, 69, 188
- Sondheimer, F.
235: *JACS* 1962, 84, 260
- Sonogashira, K.
603: *THL* 1975, 4467
- Sowerby, D. B.
205: *JCSD* 1979, 1430
- Spaleck, W.
656: *OM* 1994, 13, 954
- Speier, J. L.
132: *AOMC* 1979, 17, 407
- Stadtman, T. C.
227: *PNAC* 1984, 81, 57
- Stephan, J. W.
330: *CCR* 1989, 95, 41
- Stephenson, T. A.
500: *JOM* 1982, 226, 199
- Steudel, R.
225: *AC* 1967, 79, 649
- Stevenson, S.
505: *NAT* 1999, 401, 55
- Stille, J. K.
600: *AC* 1986, 98, 504
- Stock, A.
91: *CB* 1926, 59, 2215
95: *CB* 1912, 45, 3544
- Stone, F. G. A.
284: *AC* 1968, 80, 835
363: *JCSD* 1977, 271
550: *CC* 1983, 759
551: *JCSD* 1982, 2475
- Straub, B. F.
394: *CEJ* 2004, 10, 3081
- Strauss, S. H.
245: *JACS* 1994, 116, 10003
246: *IC* 1999, 38, 3756
- Streitwieser, A.
13, 563: *JACS* 1968, 90, 7364
36: *JACS* 1976, 98, 4778
582: *OM* 1991, 10, 1922
JACS 1968, 90, 7364
- Strohmeier, W.
37, 192: *ZEC* 1962, 66, 823
623: *JOM* 1973, 47, C37
- Struchkov, Yu. T.
243: *JOM* 1981, 215, 269
- Stucky, G. D.
51: *JACS* 1972, 94, 7346
65: *JACS* 1969, 91, 2538
66: *JOM* 1974, 80, 7
107: *JACS* 1974, 96, 1941
272: *JACS* 1980, 102, 981
539: *IC* 1977, 16, 1645
- Suffert, J.
32: *JOC* 1989, 54, 509
- Sutin, N.
351: *JACS* 1980, 102, 1309
- T**
- Takahashi, S.
245: *OM* 1997, 16, 20
- Takats, J.
373: *IC* 1976, 15, 3140
511: *JACS* 1976, 98, 4810
- Tamao, K.
150: *JCSD* 1998, 3693
225: *OM* 1998, 17, 5796
- Tanaka, K.
238: *CC* 1991, 101
- Tanaka, M.
222: *JACS* 1997, 119, 1795
- Tate, D. P.
398: *JACS* 1964, 86, 3261
- Taube, H.
452: *IC* 1987, 26, 1309
- Tebboth, J. A.
443: *JCS* 1952, 632
- Templeton, J. L.
398: *AOMC* 1989, 29, 1
OM 1984, 3, 535
- Thauer, R. K.
297: *MBIO* 1998, 144, 2377
- Theopold, K.
649: *EJIC* 1998, 15
ACR 1990, 23, 263
- Thiele, J.
443: *BDCG* 1901, 34, 68
- Thomas, R. D.
34: *OM* 1986, 5, 1851
- Tilley, T. D.
144: *JACS* 1998, 120, 11184
146: *JACS* 1988, 110, 7558
150: *JACS* 1998, 120, 8245
611: *ACR* 1993, 26, 22
- Timms, P. L.
13: *CC* 1969, 1033
89: *JACS* 1968, 90, 4585
364: *CC* 1974, 650
489: *CC* 1977, 912
529: *JCSD* 1975, 1272
- Tipper, C. F. M.
281: *JCS* 1955, 2045
- Tobias, R. S.
240: *IC* 1976, 15, 489
248: *IC* 1975, 14, 2402
- Togni, A.
477: *JACS* 1994, 116, 4062
- Tolman, C. A.
154, 254: *CHR* 1977, 77, 313
259, 261: *CSR* 1972, 1, 337
604: *JCE* 1986, 63, 199
- Trahanovsky, W. S.
418: *JMR* 1974, 13, 18
- Traverso, O.
351: *ICA* 1970, 4, 493
- Tremaine, J. F.
443: *JCS* 1952, 632
- Trogler, W. C.
347: *JACS* 1985, 107, 6292
- Trost, B. M.
402: *JACS* 1978, 100, 3407
591: *AC* 1997, 109, 2749
JACS 1980, 102, 4730
641: *AC* 1995, 107, 285
642: *JACS* 1991, 113, 1850

- Trotter, J.
171: *JCS* 1964, 2332
- Troyanov, S.
453: *JOM* 1992, 427, 49
- Tsuchiya, T.
226: *CC* 1991, 802
- Tsuji, J.
13: *JACS* 1965, 87, 3275
589: *SYN* 1990, 73
590: *JOM* 1986, 300, 281
637: *JHL* 1980, 21, 2955
- Tuck, D. G.
121: *CJC* 1982, 60, 699
- Turner, J. J.
275: *PAC* 1977, 49, 271
- Tyler, D. R.
342: *CCR* 1985, 63, 217
356: *OM* 1997, 16, 3431
359: *JCE* 1997, 74, 668
- Tzschach, A.
270: *JOM* 1970, 24, 159
- U**
- Uhl, W.
14, 115: *AC* 1991, 103, 182
CCR 1997, 163, 1
AC 1993, 105, 1449
ZNB 1988, 43, 113
120, 124: *JOM* 1989, 364, 289
JOM 1989, 368, 139
AC 1997, 109, 64
JOM 1998, 555, 263
125: *AC* 1998, 100, 1007
OM 1999, 18, 3778
RIC 1998, 18, 239
- Urnezis, E.
521: *SC* 2002, 295, 832
- Ushakov, S.
135: *ZHOK* 1937, 7, 2495
- Ustynyuk, Y. A.
406: *JOM* 1968, 14, 387, 395
499: *JOM* 1982, 226, 239
- V**
- Vahrenkamp, H.
553: *AOMC* 1983, 22, 169
CB 1982, 115, 2409
CIC 1985, 4, 253
- van der Kerk, G. J. M.
69: *OM* 1984, 3, 1403
87: *POL* 1984, 3, 271
174: *AC* 1958, 70, 298
189: *JOM* 1970, 21, 123
230: *JOM* 1977, 124, 229
362: *OMCR* 1970, 5, 215
- van Koten, G.
234: *JACS* 1998, 120, 9688
- Vanquickenborne, L. G.
215: *EJIC* 1999, 1281
- Vaska, L.
13: *SCI* 1963, 140, 809
- Veillard, A.
450: *TCA* 1972, 27, 281
- Vitulli, G.
410: *JCSD* 1980, 1961
- Vollhardt, K. P. C.
393: *AC* 1984, 96, 525
JACS 1974, 96, 4996
- von Philipsborn, W.
420: *OMR* 1976, 8, 648
422: *HCA* 1988, 71, 1116
424: *HCA* 1987, 70, 1487
428: *CSR* 1999, 28, 95
431: *PAC* 1986, 58, 513
433: *PAC* 1986, 58, 513
JOM 1984, 272, 231
- W**
- Wächtershäuser, G.
287: *SCI* 1997, 276, 245
- Wade, K.
91: *NSCI* 1974, 62, 615
546: *AICR* 1976, 18, 1
- Wakatsuki, Y.
314, 315: *JACS* 1997, 119, 360
- Walborsky, H. M.
60: *ACR* 1990, 23, 286
- Walling, C.
175: *JACS* 1966, 88, 5361
- Walther, D.
387: *ZAC* 1998, 624, 602
- Walton, J. C.
184: *AC* 1998, 110, 3272
- Wanklyn, J. A.
11: *ANC* 1866, 140, 353
- Wanzlick, H. W.
305: *AC* 1962, 74, 129
AC 1968, 80, 154
- Watanabe, Y.
632: *JOC* 1987, 52, 2230
- Watson, P. L.
279, 565: *JACS* 1983, 105, 6491
575, 661: *JACS* 1982, 104, 337
ACR 1985, 18, 51
- Watts, W. E.
442, 461: *JOML* 1979, 7, 399
- Waugh, J. S.
436: *JCP* 1979, 70, 3300
- Waymouth, R. M.
657: *SCI* 1995, 267, 217
658: *JACS* 1992, 114, 9679
660: *JACS* 1993, 115, 91
- Weaver, D. L.
439: *JOM* 1973, 54, C59
- Wehrli, F.
39: *JMR* 1978, 30, 193
- Weidenbruch, M.
152: *AC* 1997, 109, 2612
191: *AC* 1999, 111, 145
- Weiss, E.
33: *JOM* 1964, 2, 197
36: *CB* 1978, 111, 3157
48: *AC* 1993, 105, 1565
61: *JOM* 1975, 92, 1
65: *CB* 1978, 111, 3726
145: *CB* 1973, 106, 1747
452: *JOM* 1975, 92, 65
454: *ZNB* 1978, 33b, 1235
544: *JOM* 1981, 213, 451
- Wells, P. B.
588: *JCSD* 1974, 1521
- Werner, H.
13: *AC* 1972, 84, 949
213: *AC* 1984, 96, 617
266: *AC* 1983, 95, 932
313: *AC* 2000, 112, 1691
315: *AC* 1983, 95, 428
316: *AC* 1993, 105, 1377
464: *AC* 1972, 84, 949
530: *GB* 1969, 102, 95
535: *PAC* 1988, 60, 1370
- West, R.
13: *JACS* 1981, 103, 3049
141: *PAC* 1969, 19, 291
144: *JOM* 1986, 300, 327
150: *CC* 1983, 1010
JACS 1981, 103, 3049
- Whimp, P. O.
390: *JOM* 1971, 32, C69
- Whitesides, G. M.
60: *JACS* 1989, 111, 5405
235: *JACS* 1967, 89, 5302
237: *JACS* 1971, 93, 1379
273, 274: *JACS* 1986, 108, 8094
- Whitesides, T. H.
407: *JACS* 1973, 95, 5792
- Whittall, L. R.
482: *AOMC* 1998, 42, 291
- Wiberg, N.
132: *CCR* 1997, 163, 217
145: *AC* 1977, 89, 343
147: *AC* 1993, 105, 1140
154: *AC* 1986, 98, 100
179: *EJIC* 1999, 1211

- Wilke, G.
 271: *AC* **1969**, 81, 534
 362: *AC* **1963**, 75, 10
AC **1973**, 85, 620
 374: *AC* **1967**, 79, 62
 401: *AC* **1966**, 78, 151
 404: *AC* **1961**, 73, 756
 512: *AC* **1966**, 78, 942
 645: *AC* **1966**, 78, 157
 647: *AC* **1988**, 100, 190
AC **1963**, 75, 10
- Wilkinson, G.
 13: *CC* **1965**, 131
JCS (A) **1967**, 2037
CC **1970**, 1369
 61: *CI* **1954**, 307
 75: *JINC* **1956**, 2, 307
 267: *SCI* **1974**, 185, 109
 269: *JCSD* **1973**, 873
 346: *JCS* (A) **1967**, 2037
 399: *JCSD* **1986**, 2017
 444: *JACS* **1952**, 74, 2125
 454: *JINC* **1956**, 2, 95
 471: *JACS* **1955**, 77, 3421
 475: *JINC* **1956**, 3, 104
 540: *JACS* **1976**, 98, 6922
 542: *JCSD* **1972**, 533
 562: *JACS* **1954**, 76, 6210
 562, 576, 577: *JINC*
1956, 2, 246
 622: *CC* **1965**, 131
 623: *JCS* (A) **1968**, 2665
 629: *JCS* (A) **1968**, 3133;
JCS (A) **1970**, 2753
- Willner, H.
 75: *IC* **1996**, 35, 82
 217: *AC* **2004**, 116, 4254
- Winkler, C.
 11, 158: *JPra* **1887**, 36,
 177
- Wittig, G.
 13: *ANC* **1953**, 580, 44
 65: *ANC* **1951**, 571, 167
 222: *ANC* **1952**, 577, 39
 236: *ANC* **1967**, 704, 91
- Wojcicki, A.
 380: *JOM* **1975**, 94, 311
- Woodward, R. B.
 444: *JACS* **1952**, 74, 3458
- Wreford, S. S.
 363: *OM* **1982**, 1, 1506
- Wright, D. S.
 121: *AC* **1995**, 107, 1677
CC **1995**, 927
 192: *OM* **1997**, 16, 3340
- Wrighton, M. S.
 351: *IC* **1974**, 13, 905
MPC **1973**, 5, 170
 354: *JACS* **1976**, 98, 1111
JACS **1975**, 97, 2065
JACS **1977**, 99, 5510
 358: *OM* **1982**, 1, 602
- Wudl, F.
 226: *JACS* **1982**, 104,
 1154
- Y**
- Yajima, S.
 144: *CL* **1975**, 931
- Yamamoto, Y.
 238: *AC* **1986**, 98, 945
- Yamazaki, H.
 393: *THL* **1973**, 3383
 433: *ICA* **1968**, 2, 39
- Yannoni, C. S.
 503, 505: *NAT* **1993**,
 366, 123
- Yasuda, H.
 59: *JOM* **1976**, 113, 201
 373: *JACS* **1988**, 110,
 5008
- Yoshifuji, M.
 218: *JACS* **1981**, 103,
 4587
 Yu, F. C.
 428: *PHR* **1951**, 81, 21
- Z**
- Zeise, W. S.
 11, 361: *ANP* **1827**, 9,
 932
- Zeiss, H. H.
 266: *JACS* **1957**, 79, 6561
- Zenneck, U.
 395: *AC* **1988**, 100, 1577
 521: *AC* **1995**, 107, 251
- Zewail, A. H.
 14, 355, 360: *CPL* **1995**,
 233, 500
- Ziegler, K.
 12: *ANC* **1930**, 479, 135
 13, 103: *AOMC* **1968**, 6,
 1
 13, 651: *AC* **1955**, 67, 541
- Ziegler, T.
 27: *ACSS* **1998**, 677, 369
 151, 152: *JACS* **1994**,
 116, 3667
 427: *OM* **1996**, 15, 3920
 661: *OM* **1994**, 13, 432,
 2252
- Zink, J. I.
 353: *JACS* **1981**, 103,
 2635
- Zuckerman, J. J.
 179: *IC* **1973**, 12, 2522
 182: *JOM* **1985**, 282, C1
- Zydowsky, T. M.
 444: *CINT* **2000**, 25

А-6. Предметный указатель

- 16/18 ВЭ правило в катализе 261
18 ВЭ правило 250, 536, 543, 546, 554
26 ВЭ правило 583
30/34 ВЭ правило 465, 527
В₁₂ кофермент 25, 287
BINAP, лиганд 610, 627, 610, 626
BINAPHOS, лиганд 630
C—F активация 284
C—F, энергия связи 284
CHIRAPHOS, лиганд 624
CODH/ACS, ферменты 294 и далее
Cp₂Ln 577
Cp₄An 578
Cp_nAnX_{3-n} (n = 1–3) 577 и далее
Cp_nLnX_{3-n} (n = 1–3) 573 и далее
Desulfovibrio desulfuricans 293
Desulfovibrio gigas 293
DIOP, лиганд 624
DIPAMP, лиганд 624
L-DOPA (процесс фирмы Monsanto) 624
Josiphos, лиганд 477
Kalignost, реагент 81
Me_nSiCl_{4-n}, смесь 150
MOCVD, технология 117, 195, 202, 220, 586
Moorella thermoacetica 296
NiCODH, энзим 295
NORPHOS, лиганд 624
Norsorex® (полинонборнен) 639
PECVD, технология 586
Pterogorgia citrina 641
Стых-код 92
Tbt-группа (заместитель Оказаки) 132
TEMPO, реагент 60
TRPTS, водорастворимый лиганд 630
Treponema palladium 207
- А**
агостические взаимодействия 34, 272, 275, 277, 376 и далее, 424, 568, 569, 579, 653, 656
аденин, Hg-комплекс 79
адипонитрил (процесс фирмы Du Pont) 604
азаборин 91
азатропилиевые комплексы переходных металлов 531
азаферроцен 518
азациклопентадиенильные комплексы 517
азота комплекс с (Cp*₂Sm) 572
азулен 457
акрилаты, производство (Roehm&Haas) 632
активация Si—H 611
активация алканов 270 и далее
активация металлов 58
активация H₂ 293, 276 и далее, 294, 474, 622
активация нуклеофильной атаки 257, 376, 498, 618
активация CO₂ 387
актиноидов, комплексы с π-лигандами 573, 577
актиноидов, металлоорганическая химия 562
актиноены 562, 566, 583
σ-акцепторные/π-донорные характеристики металла 365
π-акцепторная сила лигандов (ряд) 339
алканов σ-комплексы 276, 278
алкена внедрение в связь M—H 264
алкена механизм внедрения 261
алкен-алкинового типа метатезис 641
алкинил-Cu 239
алкинильные комплексы ПМ 298
алкенов метатезис 634 и далее
алкенов пирамидализация 368
алкил(метил)кобаламин 78
алкилиденные комплексы 302, 308
алкилиденные комплексы в катализе 636
алкилникелевый катион в катализе 664
σ-алкинильные комплексы металлов 300 и далее
алкинил-Ag 230
алкинил-Cu 229
алкинов внедрение 204
алкинов димеризация 440
алкинов метатезис 318, 640
алкинов олигомеризация 392
алкинов тетрамеризация 394
алкиновые комплексы ПМ 388
алкоксибораны 83
алленилиденные комплексы ПМ 313
алленовые комплексы ПМ 380
аллены, димеризация 403
аллилкалий 49
аллилмагниевого производные 63
аллиловые спирты 85, 223
аллиловый спирт, изомеризация 588
аллилселениевая кислота 224
аллильная перегруппировка 602
аллильные комплексы ПМ 400
Алсол® 136
алюмазол 113
алюминий—алюминий, связь 114
алюминия(0) соединения 116
алюминия монохлорид 115

- амбидентная природа гетероаренов
с элементами 15-й группы 522
- аминирование аренов 605
- аминобораны 90
- аминокарбеновые комплексы ПМ 349
- аминоксиды, окисление СО 396
- аминометилирование ферроцена 460
- анализ концевых групп 662
- ангидрида уксусного производство 621
- анизотропия химического сдвига 434
- анионов распознавание 479
- анионы, слабокоординирующиеся низко-
нуклеофильные 100, 246
- аннелированные ароматические соедине-
ния как лиганды 489
- [18]-аннулен 235
- анса-цирконоцены, производные 654
- антидетонационные агенты (тетра-
этилсвинец) 185
- антиоксиданты 227
- антисептики 73
- антиферромагнитное взаимодействие 458,
538, 539
- арахно* 94, 555
- аргентаты органические 230
- аргентофторирование 230
- Ардуэнго* карбены 305 и далее
- (η^6 -арен)An, комплексы 580, 581
- (η^6 -арен)Ln, комплексы 579
- аренов π -комплексы с элементами главных
групп 122, 193
- аренов карбонильные комплексы ПМ 496
- аренов комплексы ПМ 392, 485, 486
- ариларсоновая кислота 31
- арилирование с использованием диазони-
вых солей 31
- арильные комплексы ПМ 298
- ариновые комплексы ПМ 390
- ариновый интермедиат (дегидробензол) 29
- Арлмана*—*Косси* механизм 652, 655, 662
- ароматичность 88—91, 112, 113, 212, 214,
235, 393, 412, 439, 444, 489, 531
- арсаалкены 213
- арсаалкины 216
- арсабензол 212
- арсафосфааллен 213
- арсенид галлия 117
- арсенин 18, 212
- арсенобетаин 199
- арсенометан (Me-As=As-Me) 217
- арсининоватистая кислота 206
- арсиновые кислоты 200
- арсол (арсациклопентадиен) 213, 214
- арсония гидроксид 199
- арсония ионы 199, 214
- арсоноватистая кислота 206
- арсоновые кислоты 200
- асимметрическая индукция 407, 592, 593
- асимметрический катализ 592
- ассоциатов образование 131, 184
- ассоциация органических производных
алюминия 106
- — — лития 33, 40
- ассоциирование, способность к 176
- атака фронтальная 158
- атактический 652
- ат-комплексы 29, 46, 64, 65, 113, 170, 192,
197, 567, 568
- Атоксил® 200
- атом для координирования (анкерный) 675
- аураты органические 240
- аурирование 242, 247
- аурометановый катион 244
- аурофильное взаимодействие (Au—Au) 244
- ацетальдегид из вакер-процесса 612 и далее
- ацетилен-винилиденовая перегруппировка
314
- ацетиленидные комплексы 300 и далее
- ацетиленирование формальдегида 633
- ацетиленов промышленная химия (BASF)
631
- ацетил-кофермент А-синтаза 295
- ацетогенеза механизм 296
- ацетоксилирование олефинов 614
- Б**
- 9-ББН 85
- бакминстерфуллерид 504
- бактерии *Penicillium brevicaulis* 202
- бактериородопсин 599
- бактерициды 73, 200
- «банановая» связь 281
- бариоцен 66
- Барта* реакция 31, 200
- барьер инверсии 154, 202, 214
- барьер вращения
- — η^3 -аллил-ПМ 405
- — η^6 -арен-ПМ 493
- — карбен-ПМ 308
- — η^8 -C₈H₈-An 583
- безизлучательная релаксация 351
- бензаннелирование 310
- бенздииновые комплексы переходных ме-
таллов (ПМ) 391
- бензол-циклопентадиенильные комплексы
ПМ 506
- Бента* правило 168, 178
- бериллоцен 56, 57
- Берри* механизм 198
- Бёрча* восстановление 52

- бинафтилдиолы 236
 биометилирование 289
 — As 202
 — Hg 77 и далее
 — Pb 194
 — Se, Te 227
 — метилкобаламином 288
 биометаллоорганическая химия 286, 297
 — — дегалогенирование, катализируемое ПМ 286, 290, 291
 — — органические производные ртути 77 и далее
 — — органические производные селена 227
 — — σ -связи Co—C 287
 — — σ -связи Fe—C 291, 331
 — — σ -связи Ni—C 294
 бионеорганическая химия 286
 биосенсоры 479
 биотин, витамин группы В 477
 биоциды 183, 194
 бисареновые комплексы ПМ 486 и далее
 — — — магнетизм 492
 — — — реакции 494
 — — — структурные особенности 493
 — — — электронная структура и связывание 489
 бис(η^6 -пиридин)хром 519
 бис- μ (фульвалендиин)диджелезо 456
 биферроценилен 456
 бицикло[6.1.0]нонатриен 377
 блокирование координационных вакансий 269
 блок-полимеризация 640
 бора- 89, 525
 бора органические галогениды 81
 бора субгалогениды 98
 бораарены 87
 борабензол 89, 525
 боразин 95 118
 — $V_3N_3R_6$ как η^6 -лиганд 530
 боразол 91, 113
 борана пиролиз 95
 бората- 89, 525
 боратабензол 89, 525
 боратабензольные комплексы 528
 борацклоалкан 87
 борепан 87
 борепин 90, 226
 борепин-Мо комплекс 531
 боролиновые (металлические) комплексы 86
 боринан 87
 боринато- 525
 бориний-ион (катион) 82
 боринин (борабензол) 89, 525
 боролиновых кислот (боролиновые) эфиры 83
 борирен 87
 борнейтронозахватная терапия рака 100
 борных кислот эфиры 83
 бороксины 90
 борол 88, 525
 боролан 87
 η^5 -боролиновые комплексы с ПМ 526
 боролия ионы 82
 бороцениевый ион 82, 97
 бородержающие гетероциклы 87 и далее, 525
 борфосфин 91
Бредта правило 268
 бутадиена циклотримеризация 647
 бутадиена, перенос 363
 бутадиеновый анион, источники 59
 1,4-бутандиол (из бутадиена) 615
 1,4-бутандиол, производство 633
 бутанол, производство 627
 бутатриен 316
 1,4-бутиндиол 633
Бухвальда циклизация 397
В
 вакер-процесс 375, 589, 612 и далее
 валентная перегруппировка олигоолефинов 377
 валентное состояние 17
 валентность 11
 валентные орбитали 250, 252
 валентные перегруппировки, катализируемые 280
 ванадооксидан 378
Вант-Гоффа уравнение 24
Вернера комплексы 537
 Вестенамер® (полимер фирмы Hüls) 639
 взаимодействие (определение)
 — σ 16
 — π 16
 — δ 16, 541
 — φ 584
 взаимодействие Au—Au 243
 ВЗМО—НСМО, разность энергий
 — N_2 , CO, BF, SiO 335
 — NLO , роль в 482
 — — в карбенах Ардуэнго 305 и далее
 — — влияние на химический сдвиг в ЯМР 428, 432
 — — гетероарены (с элементами 15-й группы) 523
 — — дисилан 152
 — — для σ , σ^* 277
 — — определение с помощью ЭПР 52
 — — пентадиенил 412
 — — полисиланы 150

взрыв

— $\text{AlR}_3 + \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ 105

— ацетилада меди 228 301

— галогенацетилена 390

— метильного производного меди 230

винилацетат (по вакер-процессу) 614

винилбораны 101

винилиденовые комплексы 313 и далее

винилирование карбоновых кислот 632

виниловых эфиров производство 631, 632

винилциклоалкенов синтез 642

висмабаррелен 212

висмабензол 212

висмаферроцен 521

висмин 212

висморан 196

висмутолы 213

витамина А синтез 588, 599

витамины Е и К 310

Виттица, альтернативы реакции 135, 643

Виттица реакция 44, 135, 310

внедрение алкена в связь $\text{Cg}-\text{H}$ 649

— в связь $\text{Ln}-\text{C}$ 565, 575

— в связь $\text{Zr}-\text{C}$ 654

— в связь $\text{PM}-\text{C}$ 588, 644

— в связь элемент— C 31

— алкина в связь $\text{As}-\text{Cl}$ 201

— кислорода в связь $\text{C}-\text{H}$ 292

— металла в связь $\text{C}-\text{C}$ 282

— с миграцией 260

— CO в связь $\text{Zr}-\text{C}$ 474

— в связь $\text{PM}-\text{C}$ 259 и далее

внутренние электроны 253

водородные связи 190, 200, 290, 293, 331

возбужденное (thexi) состояние 351

Вольгарта циклизация 132

Вольфа перегруппировка 239

восприимчивость 538

восстановитель-индикатор 50

восстановительное комплексообразование 487

восстановительное отщепление

— CH_4 от $\text{L}_n\text{M}(\text{CH}_3)\text{H}$ 278

— Cr 363

— $\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ от $\text{CpRh}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_5$ 358

— H_2 от $\text{Cp}_2\text{WH}_2, (\text{dppe})_2\text{MoH}_4,$

$(\text{dppe})_2\text{ReH}_3$ 356, 357

— H_2 от $\text{H}_2\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2$ 259

— RH от $\text{L}_2\text{Ni}(\text{R})\text{H}$ 271

времена релаксации T_1, T_2 38

вторая гармоника (NLO) 318, 482

вторичные взаимодействия 209, 211, 220, 522

Вудворда—Хоффмана правила 240, 376

вулканизация (норборненовых каучуков) 639

Вюрца сочетание 159, 176

вязкость силиконов, температурный диапазон 140

Г

Габера—Боша процесс 617

газофазный пиролиз 26

галлатабензол 120

галогеноборирование 81

галогенпроизводные ацетилена 390

гаптотропия *см.* флуктуирующая структура

гаптотропная перегруппировка

— $\eta^4 \rightarrow \eta^3$, бутadiен, аллильная 376 и далее

— $\eta^7 \rightarrow \eta^5 \rightarrow \eta^3$, циклогептатриенил 510

— $\eta^6 \rightarrow \eta^5$, инден, инденил 499

— $\eta^6 \rightarrow \eta^6$, нафталин 499

гексагональная плотнейшая упаковка 561

гексаметилдисилазид-анион 141

гексасилабензол 147

гексасилапризман 147

гексафосфабензол P_6 как лиганд 523

гексаэдро-октасилан (кубический силан R_8Si_8) 147

гемиизотактический 652

геометрия дополнительная 198

гептафульвален 134

гербициды 200

германий—металл, связь 162

германия органические производные 158

германоолы 160

германоцен 163

германоциклы 159

гермапризман 160

герматропия 160

гермены 163

гермиленовые комплексы 163

гермиловые спирты 161

гермиловый эфир 161

гермильные катионы 166

герминовый (гермилидиновый) комплекс 165

гермоксан 160

гетероалкены 218

гетероалкинов комплексы с PM 399

гетероарены 211

гетеробораны 94

гетерокарбеновые комплексы 309

гетерокарборан 96, 97

гетерокубан 37, 60, 112, 113, 115, 125, 232, 266

гетерокупрат высшего порядка 235

— низшего порядка 235

- гетерокупраты 70, 228 и далее
гетеролиз (Si—C) 133
гетеролы 225
гетерометатезис 637
гетероциклов комплексы 516 и далее
гетероциклопентадиены (O, S, Se, Te) 225
гибкие металлоорганические соединения 67
гибкость полиэтилена ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n 649
— силиконов (Me_2SiO)_n 140
гибридизация 17, 165, 263, 372
β-гидридный перенос (полимеризация олефинов) 663
гидрирование алкенов 622
гидроалюминирование 30, 103, 104, 105, 110, 651
гидроаминирование алкенов 607
гидроборирование 13, 80, 81, 84, 111, 195, 610
гидрогеназы 293 и далее
гидрогенолиз
— Cr—C 650
— Ln—R 563, 573
— Zr—CH₃ 474
гидрогерминирование 161
гидрокарбокислирование 632
гидрокрекинга процесс 308
гидросилилирование алканов *in vivo* 291 и далее
гидромагнетизирование 59
гидроплюмбирование 185, 188
гидросилилирование 132, 139, 610
гидросилилирования катализаторы 611
гидростаннирование 170, 174, 175, 177
гидрофобизация силиконами 140
гидрофобные взаимодействия 290, 293
гидроформилирование (процесс Union Carbide) 629
гидроформилирование 258, 588, 627 и далее
гидроцианирование 588, 604
гидроциркониование 473
Гиллеспы—*Найхолма* модель 180, 198, 205, 255, 269
Гилмана реагент 237
гипервалентность 130, 131
гипервалентные соединения 170
гиперклозо 555, 557
гиперконъюгация отрицательная 130
гиперконъюгация 136
гиперполяризуемость (NLO) 481
гиперсилл 120, 132
гипоэлектронные кластеры 560
гинпо 555
Глейзера реакция 235
гликолей производство 615
глутатион-трансфераза 194
глюкозы оксидаза 480
глюкозы определение 480
глутатион-пероксидаза 227
гомоаллильные спирты 134
гомоаллильные спирты хиральные 408
гомокупраты 228
гомолиз Si—C 129, 130
гомолитическое расщепление 22, 25
гомологи цианида 216 и далее
Госио газ (Me_3As) 202
Грabbса катализатор 636 и далее
граничные орбитали 492, 516, 523, 546, 547
Гриньяра реагенты хиральные 62
— — функционализированные 58
группы электроотрицательность 18
- Д**
дативные связи 249
двойная ароматичность 88
двойная связь, неклассическая 151, 164, 191
двухконусная структура 444
двухфазный катализ 258
двухфазный процесс 630
дегалогенирование *in vivo* 286, 290, 291
дегалореспирация 291
дегидроалюминирование 104, 110, 651
2,3-дигидро-1,3-диборол 531
2,3-дигидро-1,3-диборолит 525
дезоксиденосилкобаламин 287
декаметилгерманоцен 163
декарбокислирование 31
декафенилстанноцен 181
дельтаэдр 94, 560
α-депротонирование 319
десилилирование 133
дескрипторы 673
детергент (ПАВ) 628
деформационные колебания Si—O—Si 140
ди-(η⁶-рутенабензол)рутений 534
диагональное сходство 56
диазабициклоундецен (ДБУ) 212
«диазаферроценовая проблема» 518
диалан 114
диалкиларсенид 205
диарсаны 207
1,1'-диарсаферроцен 521
1,4-диборатабензол 525
1,4-диборациклогекса-2,5-диен 529
диборирование 81
η⁵-1,3-дибороллильные комплексы ПМ 527
дивисмутан 208
дигаллин 126
дигермен 151, 164

- дигермин 194
дигидрофурана цикла раскрытие 477
диенильные комплексы ПМ 409 и далее
дизельное топливо 619
Дильса—Альдера реакция (после метатезиса ЕнИНМ) 642
Димерсол (Dimersol)-процесс 645
диметаллаалкены 17, 164
диметаллаацетилены 153, 165, 194
диметилселен 227
динамические процессы (ЯМР) 53 423
динамическое экранирование (связи ПМ—СО) 334
диастереоселективность 270, 592
— гидрирования 477
— диастереоселективное С—С-сочетание 85
— хиральный арен + $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 496
диоксида углерода комплексы с ПМ 383
диолефиновые комплексы ПМ, природа связи 370 и далее
1,2-диолфосфинит (хиральный лиганд) 605
диотропные перегруппировки 141
диплюмбены 151
диплюмбины 193 и далее
диполь-дипольные взаимодействия 485
дипольный момент (C_5H_5)In 121
— (C_7H_7)Cr(C_5H_5) 508
— Cr_2Be 57
— RLi 36
диселениды 221
ди(сиамил)боран 84
дисил (заместитель Лапперта) 132
дисилан 145, 150 и далее
дисилин 14, 142, 147, 153, 194
диспропорционирование
— карбониллов металлов 342, 356
— органических производных свинца 184
диссоциация, вызванная столкновениями 26
дистаннены 151
дистаннины 194
дистибена π -комплексы 219
дисульфид-редуктаза 295
ди(суперсилил)кальций 67
дителлуриды 33
дитиаферроцен 517
дифосфамарганцевый комплекс 532
1,1'-дифосаферроцен 520
дифосфациклобутadiен 520
дифосфен 218
дифосфеты 520
2,2'-дифосфинин как лиганд 524
дифосфиновые лиганды, хиральные 624
дифракция нейтронов 343, 344, 367, 452, 493, 558, 579
дифторкарбеновые комплексы 285, 286
дихлоркарбеновые комплексы 320
дихлоркарбеновые комплексы Fe 302
дицианокобаламин-анион 433
дицинкоцен 14, 68
диэтилентриаммина пентаацетат 194
длины связей М—С 20
добавки к бензину антидетонационные 139, 185
 σ , π -донорные/ δ -акцепторные взаимодействия в
— — C_5H_5^- (циклопентадиениле) 447 и далее
— — $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридине) 519
— — $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$ (фосфабензол) 521 и далее
— — C_5H_7^- (пентадиениле) 412
— — C_6H_6 (бензоле) 490, 579
— — C_7H_7^+ (тропилий) 509
— — сопряженных диолефиновых лигандах 370
допирующие агенты для полупроводников типа III/V 117, 202, 586
дуропласты 648
Дьюара бензол 443
Дьюара—Чатта—Дункансона (ДЧД) модель 320, 365, 367, 371
Дьюаровский силабензол 148
Дэвис—Грина—Мингоса (ДГМ) правила 413 и далее, 495
- Е**
ендиин 603
еноны, получение в мягких условиях 223
- Ж**
железо—углерод связь *in vivo* 291 и далее, 293 и далее, 330
«железный век» в полимеризации олефинов 662
живой полимер 639
жидкокристаллические свойства 245
жирные спирты, производство 637
жирных спиртов сульфаты 105
- З**
завод SASOL 619
замещение (процесс Циглера) 103
запрещенная по симметрии реакция 240
заряд/радиус, соотношение для редкоземельных катионов 563
зарядовая плотность на центральном атоме (дешекранирование) 431
зарядовый контроль 312, 322, 415
защитные группы R_3Si 137
зерновые 77

- И**
изоклозо-структура 560
изолобальная аналогия 122, 210, 244, 274, 310, 526, 531 и далее, 546 и далее, 553
изолобальное замещение 526
изомеразы 288, 294, 295
изомеризация олефинов 84
изомеризация фотохимическая 351
изомерный сдвиг (спектроскопия Мессбауэра) 167
изонитрильные комплексы 348 и далее
изопрен 105
изотактический 651, 652, 655
изоцианидные комплексы 348
икосаэдрический каркас 13, 14, 96, 99, 115
ИК-спектры карбониллов металлов 336
илиды 214
— мышьяка 214
— металлов 311
— комплексы 119, 229, 241, 242
имидазолий 304
имидазол-2-илиден 305
имидазолин-2-илиден 305
имидные комплексы переходных металлов 450
инверсия спина 293
индекс локальной ароматичности 489
инертная пара s-электронов 143, 153, 190, 209
инертность/нестабильность (лабильность) 19
инженерия кристаллов 478
ионные пары 41
— контактные 41, 53, 233, 582, 655
— сольватно-разделенные 41, 53, 233
иридабензол 533
иттербоцен 577
- К**
Кадо—*Ходкевича* реакция 236
Кадэ жидкость 11, 208
какодила, оксид 11, 206
калий-графит 58
каломельный электрод сравнения 669
калориметрия 23 и далее
Кальдерона катализатор 634
кальциоцен (дициклопентадиенил кальция) 66
карбанионов источник 229, 237
карбена внедрение 31, 204, 265
 α -карбенивые ионы 442
карбенов аналоги 551
карбенов перенос 76, 309
карбеновый комплекс золота (I) 245
карбеновый комплекс, хиральный 309 и далее
карбеноиды 44, 72
карбены ненасыщенные 317
карбены, комплексы с f-элементами 569
карбеновые комплексы ПМ 13, 302, 569
карбид кремния 144
карбидные комплексы ПМ 323
карбиновые комплексы ПМ 13, 318, 347, 392
карбин 165
карбоалюминирование 103, 110, 113
карбоангидраза 387
карбоборирование 85
карбокуприрование 239
карболитирование 44, 45
карболидные комплексы ПМ 99
карбометаллирование 31
карбонилат-анионов, алкилирование и ацилирование 264
карбонил-боран 102
карбонилирование метилацетата 621
карбонилирование спиртов (процесс Monsato) 621
карбонилметаллаты 342
карбониллов металлов катионы 345
карбонилы металлов (классические и неклассические) 245, 308, 324 и далее, 356
карбонильного лиганда механизм замещения 340, 457
карбонильные гидридные комплексы с ПМ 12, 342
карбонильные комплексы ПМ 11, 246, 324, 345
карбонильный комплекс урана 570
карбонильных соединений олефинирование 111
L-карборанилаланин 101
карборановые лиганды 98 и далее
карбораны 13, 80, 91
карбосиланы 142, 144, 145
карилон (Carilon), полимер фирмы Shell 666
каркасные соединения (Sb, O) 208
каркасные структуры (германы) 160
Карплуса уравнение 422
каталазы 646
катализ гетерогенный 257, 258, 561
катализ отрицательный 290
катализ реагентами электронного переноса 262, 341, 670
катализатора регенерация 258
катализаторы на полимерной подложке 258
катализаторы с напряженной геометрией 659, 664
катализаторы, работающие в тандеме 665

- катион Джордана 473, 474, 658
катионы, транспорт 479
квадрициклан 240
квадрупольное расщепление 167
квадрупольный момент ядра 38
квантовая химия 27, 427, 269
квантовые точки 536
керамические волокна 144
керамические материалы 359
кетенильные комплексы ПМ 322
кетеновые комплексы ПМ 380 и далее
кетимина гидрирование 477
кетонов синтез 45, 70, 127, 601, 614
кинетическая СН-кислотность 43
кинетическая лабильность 266 и далее
кинетическая стабилизация 268
кинетическая стабильность 22
кинетический контроль 29
кинетическое разделение рацемата 625
кислорода комплексы 374
кластер/микрористалл аналогия 561
кластеры 535 и далее
— алкилидиновые 216, 544
— «бабочка» 544
— восстановительное агрегирование 557
— гидридные 558
— голые 536
— интерстициальные, содержащие элемен-
ты главных групп 243, 558
— карбидный кластер 559
— карбонильные гидридные кластеры ПМ
357, 426, 556
— карбораны 80 и далее
— кремнийорганические (RSi)_n 147
— кубановый кластер 545
— серосодержащие 545
— неорганические 536
— нитридные 559
— открытые 544
— плотнейшая упаковка 546, 560, 561
— покрытие поверхности 552
— покрытые кластеры 536
— производные лития (LiR)_n 36
— родиевые карбонильные, в процессе
Фишера—Тропша 619
— синтез кластеров (конструирование
остова кластера) 550, 561
— содержащие Ph₃PAu⁺ 243, 552
— термически индуцированная агрегация
550, 555
— тетраэдрические 544
— хемосорбция 561
— элементоорганические 182, 537 и далее
клетка растворителя 29
клозо-борановые анионы 96
Кнохеля синтез 70
коалесценции точка 308 423
кобаламин 78, 287 и далее
кобалоксим 288
кобальта карбонила гидрид (оксосинтез)
627
кобальтоцен 462 и далее
ковалентный радиус 19
Коллмана реагент 344
кольцевой ток (эффект в ЯМР) 149, 416
комплекс изоцианид—Yb 570
π-комплексы 361 и далее
комплементарная пара 76
конверсия синтез-газа 618
конический угол 154
константа обменного взаимодействия J
539
константы дипольного взаимодействия
(ЯМР) 434
константы сверхтонкого взаимодействия
(ЭПР) 52, 53
— — — $a(^1\text{H})$ 52, 53, 116
— — — $a(^7\text{Li})$ 54
— — — $a(^{14}\text{N})$ 53
— — — $a(^{23}\text{Na})$ 53
— — — $a(^{27}\text{Al})$ 116
— — — $a(^{75}\text{As})$ 206
— — — $a(^{73}\text{Ge})$ 165
— — — $a(^{119}\text{Sn})$ 178
константы спин-спинового взаимодей-
ствия (ЯМР) 419 и далее
— — — $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ 214, 272, 372, 416
— — — $J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H})$ 344
— — — $J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ 168, 422
— — — $J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ 102
— — — $J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ в олефиновых комплек-
сах 372
— — — $J(^{13}\text{C}, ^6\text{Li}), J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li})$ 40
— — — $J(^{183}\text{W}, ^1\text{H})$ 344
— — — $J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ 344
— — — $J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C})$ 220
— — — $J(\text{M}, ^{13}\text{C}), \text{M}=\text{W}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Pt}$ 421
— — — $2J(^{207}\text{Pb}, ^1\text{H})$ 184
— — — $3J(^{119}\text{Sn}, ^1\text{H})$ 181
— — — $nJ(^1\text{H}, ^1\text{H})$, внутримолекулярный поря-
док связи 428
контактирующих ионов ассоциаты 233
контактное взаимодействие Ферми 420
конфигурации инверсия 62
конфигурационная стабильность карбани-
онов 50
координационная полимеризация 659, 662,
665
координационная сфера 249

координационное насыщение 269
координационные полусферы 656
координация (η^6 -арен) Pb^{II} 192
координация по ребру 48
— — — молекулы E_2 219
кораннулен 51
корреляция спинов 53, 485
— электронов 244
коэнзим B_{12} 297
кратные связи
— — Al, Al 114
— — An, C 569
— — As, O 206
— — B, C 87 и далее, 101, 102
— — B, Fe 86
— — E (14-я группа), E (14-я группа) 193 и далее
— — E (15-я группа), E (15-я группа) 217 и далее
— — E (15-я группа), C 211 и далее
— — Ga, C 120
— — Ga, Fe 125
— — Ga, Ga 126
— — Ge, C 164
— — Ge, Ge 162 и далее
— — Ge, Mo 165
— — Ge, O 161
— — Ln, C 569
— — Pb, Mo 190
— — Pb, Pb 191
— — S, C 346
— — Se, C 224, 225, 346
— — Si, C 136, 142, 145 и далее, 153
— — Si, O 130, 161
— — Si, Si 150 и далее
— — Sn, Sn 179
— — Te, C 225, 346
— — U, C 569, 571
— — PM, C 302 и далее, 333 и далее, 346, 348
— — PM, PM 465, 537 и далее, 540 и далее, 549, 550
«кратных связей» правило 145, 147, 194, 225
краун-эфир 233
крекинг природного газа и нефти 644
кремний—азот, органические производные со связью 141
кремний—металл, связь 155
кремния органические галогениды 12, 138
кросс-поляризация/вращение под магическим углом (КП/ВМУ) 436
кросс-метатезис КМ 634, 636, 642
кросс-поляризация 436
кросс-сочетание 70, 588
кубан 240, 443
кубическая плотнейшая упаковка 561

Кумады реакция 64, 589
кумулены 318 и далее
кунсан 240
Купманса теорема 450, 491
купраты 12, 70, 228 и далее
— гетеро- 70, 228, 235
— высокого порядка 228, 233
— гомо- 228, 233
— низкого порядка 228

Л

лабильность 21
лабильные лиганды 340
лазер на полупроводниках 585
лангуст *Panulirus longipes cygnus* George 199
лантаноидное сжатие 563, 565, 566
лантаноидов соединения 562
лантаноиды, комплексы с циклическими π -лигандами 573 и далее
лантаноцен 562, 566
лантаноцены в катализе 661
Ланнерта заместитель 206
латексные перчатки 77
лекарственные соединения элементов
— — As 207
— — B 100
— — Hg 73
— — Pt 480
— — Sn 183
— — Ti 480
лестничная структура 217
лиганд-зритель 636
лиганда изомеризация 362
лиганд—металл, перенос заряда (LMCT) 350
лигандов переориентация (в ЯМР) 416
лигандов затрудненное вращение 369 и далее
лигандов обмен (в арен-карбонильных комплексах металлов) 497
литий—углерод, связь (ковалентный вклад) 54
литоцена анион 36, 37, 41, 48
лития соединения 32 и далее
литография 144
локальные эффекты в ЯМР 428
локант (номенклатура) 672 и далее
Лохманна—*Шлоссера* супероснование 49
львоисовых кислот и оснований диссоциация 261
люизит (боевое отравляющее вещество) 204
люминисценция 351

М

- магическое число 543, 554
магнетохимия 455, 483 и далее, 539
магний Рике 58, 64
магний—антрацен 59
магний—бутадиен 59
магнийоцен 61
магнитного экранирования составляющие 426
магнитный круговой дихроизм (MCD) 341
магния органические гидриды 64
Макконнелла уравнение 53
Макмури реакция (альтернативы) 643
манганец 449
масс-спектрометрия 26
— оксокаатионов металлов 292
материалов свойства (силиконы) 140
меди арилы 232
меди ацетилениды 228
медная пыль 234
межзвездное пространство 489
меркурирование 30, 73, 76
металлабензол, сэндвичевый комплекс 533
металлабензолы 300, 532
металлабораны 99, 560
металлагетероциклы 531
металлакарбораны 98 и далее
металлаккумуляты 313 и далее
металлациклобутан 281 и далее
металлациклобутановый интермедиат 635
металлациклопентен 372, 420
металлациклопропен 390 и далее
металл—галоген, обмен 29
металлирование 30, 42 и далее, 49, 76, 161, 229
— $(C_7H_7)M(C_5H_5)$ 510
— дибензолхрома 494
— с помощью Cr_2LnR 575
— ферроцена 460
металлолы 225
— как лиганды 520 и далее
металлоорганические кластеры серы 545
металлоорганические оксиды 468
металлоорганический катализ 257
металлоорганический фрагмент 358, 546
металлотропия см. флуктуирующие структуры
металлофуллерены эндэдрические 504
металлоценофаны 455
металлоцены 443 и далее
— восстановительное расщепление 363
— карборановые аналоги 99
— магнетизм 449
— особые применения 476 и далее
— природа связи 443 и далее
— реакции 458 и далее
— структурные особенности 450 и далее
металл—металл, связи длина 537
— — карбонильных комплексах в 328
— — кластерах в 535 и далее
— — номенклатура 675
— — образование 511, 550 и далее
— — разрыв 354 и далее
— — частота колебаний 538
— — энтальпия 537
металлы—основания *Льюиса* 265, 356, 471
металл—растворитель, перенос заряда (MSCT) 351
метана активация 279
метаногенез 296 и далее
метанол из синтез-газа 644
метатезис с замыканием цикла (МЗЦ) 634, 637, 638, 640
метатезис с раскрытием цикла (МРЦ) 634, 638, 659
метатезиса катализаторы 633 и далее
метил-коэнзим М-редуктазы (MCR) 296 и далее
метилалюмоксан (МАО) 14, 110, 653 и далее, 660 и далее, 666
метиленарсораны 214
метилкобаламин 78, 287
метилкобалоксим 288
метилтриоксорений (МТО) 270, 468
метионин-синтетаза 289
метод функционала плотности (МФП, DFT) 27, 261, 583, 661
Метолхлор 477
Меттон ® 639
механизм «oxygen-rebound» 292
механизм ассоциативный (А или I_A) 130
миграция Me_3Ge 160
— Me_3Si 136, 141
миграция с внедрением CO 260
микроскопическая обратимость 278
микроструктура циклополиолефинов 660
микроэлементы, жизненно необходимые 227
Михаэля реакция 238
мицеллы 479
многопалубные сэндвичевые комплексы 13, 438, 465, 503, 525 и далее
многоцентровые связи
— — $2e3c$ 21, 56, 57, 60, 62, 64, 65, 68, 83, 88, 92, 102, 106, 107, 108, 113, 130, 136, 231, 247, 269, 272, 276, 344, 368, 453
— — $2e4c$ 35, 106, 232
— — $4e3c$ 62, 131, 275
многоцентровый катализ 653

мобильность сегментов в полиолефинах 648
 молекулярного водорода источник 59
 молекулярные магниты 483
 молекулярные переключатели 478
 молекулярные провода 236
 молярно-массовое распределение полиолефинов 651
 моносил 132
 мостиковый лиганд
 — As₂, Sb₂, Bi₂ 219
 — CO₂ 384 и далее
 — N₂ 572
 — NO 469
 — Se 121
 — Se₂ 576
 — Si 158
 — азид 118, 247
 — алкен 370, 572
 — алкин 395
 — алкинил 107, 118, 301, 571, 575
 — алкокси 64, 110, 187, 269, 563
 — аллил 38
 — амидо 90, 112
 — арен 497, 502, 581
 — арил 36, 60, 65, 74, 107, 231, 233, 243
 — арсенидо 208
 — борилен 86
 — винил 299
 — галоген 62, 109, 118, 122, 171, 183, 186, 193, 198, 205, 247, 266, 311, 316, 345, 353, 402, 405, 500, 539, 574, 579, 582
 — гермилен 163
 — гидрид 56, 57, 64, 68, 82, 92, 108, 109, 344, 453, 471, 563, 564, 574
 — карбен 304, 549
 — карбонил 328 и далее, 336, 353, 355, 466, 467, 527, 543 и далее
 — оксо 110, 468, 538
 — плюмбилен 190 и далее
 — силилен 158
 — станилен 180
 — тиокарбонил 347
 — фосфацианид 216
 — цианид 118, 247
 — циклогептатриенил 407, 511
 — циклооктатетраен 512 и далее
R-(-)-мускон 238
 мышьяка органические оксиды 206
Мессбауэра спектроскопия 167
 — ⁵⁷Fe 456
 — ²³⁷Np 567
 — ¹²¹Sb 195, 199
 — ¹¹⁹Sn 167 и далее, 178

— ¹²⁵Te 220

мягкие элементоорганические соединения 130

Н

найлон-12 (DuPont, Hüls) 647
Найори катализатор 609, 626
 напроксен 605, 625
 натриоцен-анион 48
 натурального каучука, аналог 659
 нафталина эффект 494
 нафталинов, синтез 310
Негиши сочетание 70
 нейтрализация—реионизация (метод масс-спектрометрии) 123, 153
 неклассические карбонилы металлов 75, 245 и далее, 324, 333, 337
 нелинейная оптика (NLO) 302, 318, 481, 599
 нелокальные эффекты в ЯМР 428
 ненасыщенность и пересыщенность комплексов лантанидов 563
 неопентильные комплексы 268
 неорганическая резина 96
 неорганический бензол 91, 96, 530
 неорганический сахарид 96
нидо 57, 94 и далее, 555, 559
 никелоцен 452
 никелощений-катион 464
 никель *in vivo* 291, 294, 295
 никель в каталитической полимеризации олефинов 651, 664
 ниобоцен 453
 нитрилосилан HSiN 153
 нитрозильные комплексы 353, 469
 нитрозосоединения 206
 номенклатура металлоорганических соединений 672
 норборнадиен 240
 нуклеофильное замещение при кремнии 133, 134, 158

О

H/D обмен в алканах 273, 278
 обмен H, X (изомеразы) 290 и далее
 обмен элемент—элемент 28, 29
 обменная стабилизация 485
 обменное взаимодействие, магнитное 539
 образование связи C-гетероатом (сочетание) 605
 обратное δ-донирование 508
 обратное π-донирование 250
 обратный изотопный эффект 278
 обращение полярности связи Ge—H 161
 обрыв цепи (полимеризация олефинов) 662

Оверхаузера эффект 229
 одномерный проводник 302
 «одноцентровый» катализатор 653–659
 одноэлектронный перенос (ЭП) 29, 51, 52, 60, 170, 456
 окисление по Байеру—Виллигеру 270
 окислительное декарбонилирование 468
 окислительное присоединение
 — к AgBr к Cu 234
 — к $\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$ к Pt^0 259
 — к H_2 к Ir^I 259
 — к H_2 , алканов, силанов к ПМ 274 и далее
 — к HX к η^2 -алкину в комплексе 299
 — к MeI к $[\text{AuMe}_2]^-$ 248
 — к MeI к Co^I 266
 — к MeI к Cr_2Sn 193
 — к MeI к Ir^I 265
 — к MeI к Pb^0 185
 — к MeI к Pt^0 265
 — к MeI к Tl^I 118
 — к Ph_2Te к ПМ 223
 — к RCl к Si 131
 — к RCl к SnCl_2 170
 — к RI к R_2Se 221
 — к RX к Cu^0 229
 — к RX к Li , Mg 29
 — к алканов к Ir^I 273
 — к алканов к Pt^0 273
 — к алкилирующих агентов к B_{12} 290
 — к бензола к $\{\text{Cr}_2\text{W}\}$ 356
 — к галогеналкинов к Pd^0 301
 — к перфторалкенов к ПМ 284
 окислительное сочетание 261
 окислительное фосфорилирование 194
 оксиды металлоорганические 270
 оксимеркурирование 76
 оксипалладирование 614
 оксиплюмбирование 187
 оксирановый процесс фирм Halcon/ARCO 615
 оксосинтез 12, 627
 оксофилность
 — лантаноидов 563
 — циркония 381
 октет (электронная конфигурация) 130
 олефинов изомеризация 409, 588
 олефинов комплексы ПМ 11, 362 и далее
 олефинов окисление 270, 612 и далее
 олефинов полимеризация 648 и далее
 олефиновые комплексы, природа связи 365 и далее
 олефин-ПМ конформация 369
 олигомеризация органосиланолов 147
 олигометаллоцены 456
 олигостибаны 210

олова алкоксиды, амиды, гидриды 173, 174
 олова термолиз гидридов 177
 «ониевые» ионы 197
 s-орбитали, сжатие 244
 орбитальная электроотрицательность 17
 орбитальное сжатие 254
 орбитальный контроль 312, 322, 415
 орто-металлирование 29, 271
 осмабензол 300, 532
 осмоцен и его катион 452
 основания жесткие и мягкие 111
 открытые металлоцены 411 и далее
 относительная магнитная восприимчивость (ЯМР) 38–40

П

(η^{12} -[2.2]-парациклофан)хром 488
Паркинсона болезни терапия 624
 «парящий» лиганд 393
 ПВХ, стабилизаторы 183
 пеницилламин 79, 194
 пентадиенильные комплексы 411
 пенталендиол 457 и далее
 пентаметилциклопентадиенил (Cp^*) 66, 577
 пентафенилтеллурионий-катион 222
 пентафосаферроцен 521
 σ/π -перегруппировка
 — $\eta^1 \rightarrow \eta^3$ -аллил 50, 353, 401
 — $\eta^1 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^5$ -циклогептатриенил 507
 — $\eta^1 \rightarrow \eta^5$ -пироллил 518
 — $\eta^1 \rightarrow \eta^6$ -гетероарен 524
 — $\eta^1 \rightarrow \eta^6$ -фенил 300
 перенос заряда 198, 351
 перенос цепи (полимеризация олефинов) 662
 переход внутрелигандный (в лиганде) 385 351
 переход от высокоспинового состояния к низкоспиновому 293, 454
 перфторалкил-Ag 230
 перфторалкилиодиды 283
 перфторированные комплексы ПМ 283 и далее
 пигмент «парижская зелень» 202
 пинцетные комплексы 282
 пиразин в качестве η^6 -лиганда 519
 пирамидализация 151
 пиридин в качестве η^6 -лиганда 519
 пиридина аналоги 18, 212
 пиридола синтез 603
 пиролиз карбоксилатов металлов 31
 пиролиз карбониллов металлов 25
 пироллил в качестве η^5 -лиганда 517
 пластификаторы 628

- плоский тетракоординированный бор 88
 плумбаны 184, 189
 плумбил-анионы 188
 плумбилен 142, 191
 плумбиновые комплексы 144
 плумбоцен 191
 поздние переходные металлы (конфигурация 16 ВЭ) 253, 551, 555
 поли(дициклопентадиен) 639
 поли(*n*-фенилен) 599
 поли(ферроценилсилан) 456
 полиалкины 236
 полианилин 608
 полиизопрен (анионная полимеризация) 44
 поликетоны 665
 полилитированные углеводороды 32
 полимеризация напряженных ферроценофанов 456
 полимеризация олефинов с функциональными группами 658
 полимеризация реакцией метатезиса (ADMET) 634
 полиноборборнен 639
 полиолефины, связь структура—свойства 648
 полипалубные сэндвичевые комплексы 37, 99, 464, 465, 527
 полипропилен 651 и далее
 — изотактический 652
 — синдиотактический 652, 656
 — стереоблочный 652, 656
 полисилазаны 141
 полисилакетоны (силиконы) 138
 полисиланы 142—144, 150, 611
 полисилилены 142
 полисилолы 150
 полистаннаны 176
 полистанноксаны 172
 полициклические ароматические углеводороды 489
 полициклоолефины 659
 полиэтилен
 — металлоценовый катализ фирмы Еххон 657
 — процесс Unipol фирмы Union Carbide 650
 — процесс получения ПЭ нормального давления фирмы Mülheim 651
 — процесс с использованием катализатора с фиксированной геометрией 659
 — процесс фирмы ICI 649
 — процесс фирмы Phillips 649
 — свойства 649
 полупроводников, производство 117
 полупроводниковые свойства 144, 217, 220, 527
 полупроводящие пленки 73
 полусэндвичевые катионы (C_5Me_5)E⁺ (E = Ge, Sn) 192
 полусэндвичевые комплексы 57, 115, 121, 124, 181, 438, 467
 поляризация спина 53, 178, 485
 — электронов 131
 полярность связи щелочной металл—С 47 и далее
 — — An—С 565 и далее, 578
 — — An—C₈H₈ 582 и далее
 — — В—С 82
 — — (C₆H₆)₂Cr 490
 — — (C₇H₇)Cr(C₅H₅) 508
 — — Ge—H 161
 — — Li—С 36
 — — Ln—С 565 и далее
 — — Ln—C₈H₈ 582
 — — М—С 21, 23, 55
 — — М—Ср 446
 — — Si—H 161
 — — Sn—H 175
 — — U—C₇H₇ 581
 — дициклопентадиенилмагний (магнийоцен) 61
 — — элемент 14-й группы—С 129
 — — элемент 15-й группы—С 197
 — — элемент 15-й группы—Н 206
 порфирина(Fe^{IV}=O), комплекс 292
 порядок заполнения орбиталей электронами 254
 порядок связи в карбонилах 335 и далее
 порядок связи, критерий 126
 Посона—Кханда реакция 396
 правило инертного газа 250
 предварительная координация 278
 предкатализатор 258
 приведенные спиновые константы
ⁿK(A,X) 419 и далее
 природный газ 271
 присоединение (процесс Циглера) 103
 присоединение RLi к кратным связям C≡N и C=O 45
 присоединение гидрида кобальта (гидробальтирование) 402
 пропаргил-катион, стабилизированный металлом 399
 пропаргиловый спирт в комплексах 396
 — — производство 633
 пропена димеризация 645
 пропена оксид, промышленное производство 615

пропионовый альдегид из аллилового спирта 588
— — из этилена 627
протон (сходство LAu^+) 244
протонирование плумбил-анионов 188
протонированный бензол 100
протонный 1,2-сдвиг 136
прохиральный (пропен) 655
процесс
— оксосинтез фирмы Ruhrchemie 627
— получения 1,4-бутандиол фирмы ARCO 615
— — алюминийалкилов Huls 103
— — высших олефинов фирмы Shell 636, 637, 644, 664
— — полиэтилена нормального давления фирмы Mülheim 651
— — уксусной кислоты фирмы Monsanto 296, 621
— превращения метанол в олефины фирмы Mobil 644
— фирм Ruhrchemie/Rhône-Poilenc 258, 630
— — Tennessee Eastman/Halcon SD 621
— фирмы Goodyear 105
— — Sohio 632
прямой процесс
— — Рохова—Мюллера 131, 138
— — Циглера 103
прямой синтез
— — М—С-связи 28
— — галогенидов органических производных мышьяка 201
— — галогенидов органических производных олова 170
псевдоротация 158, 170, 198
пуриновые основания (связывание MeHg^+) 79
пятипалубный комплекс 527
пятичленные гетероциклы, синтез 51

Р

равновесная конфигурация 26
радиодиагностика 227, 340
радикалы
— Al (этилен) 116
— л-ион-радикалы 50 и далее
— арсинил 206
— гермил 165
— интермедиаты при образовании RMgX 60
— источник радикалов $\text{Co}-\text{CH}_2\text{Ado}$ 289
— источник радикалов HgR_2 74
— катион-радикал циклосилана 144
— ловушка для радикалов 60
— обмен металл—галоген 29
— плумбил 189, 190

— радикальные пары 290
— силил 142, 155 и далее
— станил 178
— триплетный карбен 312
разность редокс-потенциалов 458
ракетное топливо 81, 96
раскрытие цикла (изменение свойств лиганда) 411
расширение цикла
— $\text{C}_5 \rightarrow \text{C}_5\text{B}$ 528
— $\text{C}_6 \rightarrow \text{C}_7$ 501
— из σ -связей 280
расширенный метод Хюккеля 433, 546
реакционная способность двух электронных конфигураций 293
реакция роста (aufbau reaktion) 104, 651
реальгара структура 208
региоселективность 250, 595
— η^6 -координация с полициклическими аренами 489
— аллильное алкилирование 590 и далее
— бензаннирование 310
— гидроалюминирование 111
— гидроаминирование алкинов 608
— гидроборирование 84
— гидрометаллирование 588
— гидроплюмбирование 188
— гидростаннирование 174
— координация с CO_2 383
— корреляция с данными ЯМР 434
— орбитальный контроль 312, 322
— отщепление $\text{H}\cdot$ от $\text{AdoCH}_2\cdot$ 290
— присоединение медьорганических реагентов 238, 239
— — нуклеофила к $[(\text{диенил})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ 412
— — — к координированному алкену 376
— — — к фрагменту $[(\text{C}_m\text{H}_n)\text{M}]^+$ 413
— реакция Посона—Кханда 392
— реакция Хека 595
— функционализация алканов 86
редкоземельные металлы 563
редокс-реагенты 669
редокс-фермент 536, 545
резина марки EP 658
рекомбинация 25
релятивистские эффекты 67, 209, 244, 566
рения органические оксиды 270
реноцен 455
рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 241, 491, 505
Penne синтез 631
ретинол 599
ретродиеновый синтез 146
Реформатского реакция 69
решетка типа NiAs 48

Рике магний 58, 64
Рике медь 229
 риформинг 617
 рост цепи (в процессе Циглера) 104
 рост цепи (полимеризация олефинов) 663
 роста период, полипропиленовой цепи 654
Рохова—Мюллера процесс 131
 рубредоксин 545
 рутиноцен 452, 458
Рэмзи уравнение 416, 430, 432

С
 (сален)Mn^{III} 616
 Сальварсан 207
 самароцен 577
 самоорганизация 118
 сверхкритический CO₂ 387
 сверхкритическое состояние 649
 сверхобмен (диамагнетизм) 538
 сверхпроводники 220, 504, 536, 586
 светочувствительные смолы 359
 свинца органические производные 184
 свойства поверхности (электронные, магнитные) 359
 σ-связи ПМ—С энергия 267
 связи Co—C разрыв 288
 связи Cг—алкан энергия 275
 связи длина/связи порядок, корреляция 126, 191
 связи, синергизм 116, 249
 — R₃E в качестве лиганда 339
 — RNC в качестве лиганда 246, 349
 — олефиновых лигандов 365
 — π-комплексов 362
 — CS как лиганд 347
 — N₂, As₂, Sb₂, Bi₂ в качестве лигандов 219
 — N₂, CO, BF, SiO в качестве лигандов 335
 — актиноидов в качестве центральных атомов 572, 570
 — алкенильных, алкинильных, фенильных лигандов 298
 — алкиновых лигандов 398
 — дисиленов в качестве лигандов 152
 — карбеновых лигандов 312 и далее
 — карбиновых лигандов 320 и далее
 — карбониллов металлов 333 и далее
 — лантаноидов в качестве центральных атомов 565, 569
 — поздних ПМ в качестве центральных атомов 253
 — при катализируемой переходными металлами валентной изомеризации 280
 — при H—H, C—H, C—C активации 276
 — при раскрытии циклопропанового кольца 281
 — этилена с Al 116
 связи энергия 21, 23 и далее
 связи Au—Au 241, 244
 связи энергия диссоциации 20, 24
 сдвиг за счет контактного взаимодействия Ферми 297, 566, 578
 сдвиг и изгиб инденильного лиганда 457
 сдвиг H, индуцированный металлом 410
 сдвиг химический за счет координации Δδ(ЯМР) 418, 419, 427, 428
Сейферта реагент 76
 селениды 221
 селенил-галогениды 221
 селеноальдегид 224
 селенокарбонил 225
 селенокарбонильные комплексы 346 и далее
 селенокарбонильные соединения 224
 селенокетон 224
 селенолы 221
 селенон 224
 селенофен 225
 селенофеновые комплексы 516
 селеноформальдегид 220
 селеноцистеин 227
 селф-метатезис 634, 637, 639
 серебра арильные производные 231
 сила поля лигандов 252
 силаалкины 142
 силабензол 147, 148
 силаметаллоцен 150
 силан-ПМ, комплекс 277
 силатропия 142
 силаферроценофан 456
 силациклопентадиен 148, 154
 силен 142, 145
 силиконы 129, 137 и далее
 силикоцен 143
 силил-анионы 154
 силилен в качестве мостикового лиганда 145
 силилен 142 и далее
 силиленовые комплексы 144
 силил-ионы 155 и далее
 силилирование карбониллов металлов 344
 силильные группы, объемные 132
 силин 142, 153
 силовые константы (валентные колебания M—C) 267
 силоксана элиминирование 216
 силоксаны 140
 силол 148 и далее
Симонса—Смита реакция 71, 72, 77
 син/анти-конформация η³-аллильных комплексов 402
 синглетный карбен 312

- синдиотактический 652
синтез из сплава металлов 28
синтез-газ 616–621, 627, 644
синтез-газа реакция 295, 617 и далее
синтетический каучук 44
синтетический этиленпропиленовый
каучук СКЭПТ 659
синхротронный рентгеноструктурный
анализ порошка 505
сифилиса терапия 207
скелетная перегруппировка 239, 280
скелетные электронные пары (СЭП) 94,
182, 546, 555–557
скелетные электроны 94
скорость внедрения этилена вместо пропи-
лена 658
скошенные сэндвичевые комплексы 48, 66,
67, 121, 192, 529, 577
смазка 140
смешанная валентность 456
С–Н-активация 13, 14, 271
С–Н-кислотность 17, 30, 42, 43, 133, 135
СО-внедрение (процесс) 260
СО-дегидрогеназа (CODH) 294 и далее
СО₂, внедрение (М–Н) 378, 386
– – (Zn–ОН) 387
– гидрирование, гомогенный катализ 387
СО₂ – строительный блок С₁ 385
соконденсация металла и лиганда (СК) 58,
89, 116, 364, 445, 488, 500, 503, 508, 519,
580
солнечная энергия 536
солюволиз связи Si–C 136
сольвомеркурирование—демеркурирование
76
Соногаширы сочетание 603 и далее
сонная болезнь 200
сополимеры этилен/бутен 664
Со–С-связь *in vivo* 287
сохранение спина 341
сочетание 588
– восстановительное (по Ульману) 234
– дегидрогенизационное силанов 611, 612
– дегидрогенизационное станнанов 174
– заместительное карбонилирование 62
– Кнохеля 70
– кросс- 597, 598, 600
– Кумады 64, 589
– окислительное (реакция Глейзера) 235,
236
– редокс-нейтральное (реакция Ка-
дьо—Ходкевича) 236
– Соногаширы 603
– Стефенса—Кастро 603
– Стилле 600
– Сузуки 597
– Хека 593 и далее
– электролитическое 63
– электрофильное ароматическое таллиро-
вание 127
(–)-спартеин 45, 64, 461, 592
спектрохимический ряд 252, 352
спиновая π -плотность 115
спиновая конфигурация 53, 485
спиновая мультиплетность 292
спироциклопентадиен 280
сродство к электрону 365
С–С-активирование 14, 271, 279
С–С-сочетание 588
стабилизаторы полимеров 129
стабилизация кинетическая 147
стабильность/лабильность 19
стандартная энтальпия образования 20
станнакубан 176
станнапропеллан 176
станнепин 174
станил-анионы 177
станилен 142, 178–180
станиленовые комплексы 179
станилидиновые комплексы 183
станил-ионы 157, 168, 172
станноксанах, замещение в 173
станноксаны 172, 177
станнониевая кислота 172
станноний-ион 166
станноцен 180
статическое экранирование (связи М–СО)
334
стеклоочистителя, механизм 655
стереоблочный полимер 652
стереодифференциация 626
стереоизображение (инструкции) 97
стереоселективность 250
– атаки η^6 -аренов нуклеофилом 498
– бензанелирования 310
– гидроалюминирования 111
– гидроборирования 84
– гидроциклонирования 473
– карбаалюминирования 103
– карбокупирования 239
– перегруппировки катализируемой коэн-
зимом В₁₂ 290
– полимеризации пропена 651 и далее
– присоединения CH₃TiCl₃ к альдегидам
47
– присоединения алкилкупратов к сопря-
женным енонам 238
– присоединения нуклеофилов
к [(диенил)Fe(CO)₃]⁺ 412
– реакции Посона—Кханда 397

- хиральные производные ферроцена 461
- стереоэлектронные эффекты 431
- стибабензол 212
- стибаферроцен 521
- стибиновая кислота 196, 200
- стибол 214
- стибоний-ионы 196, 199
- стибиновая кислота 196, 210, 205
- Стилле* сочетание 169, 600
- строительный блок C_1 617
- стронциоцен 66
- структура лестничная 75
- стул для пианино 438, 497
- субвалентный $Al^{II,I}$ 114
- субвалентный $Ga^{II,I}$ 117
- Сузуки реакция 83, 597 и далее
- супергиперклозо 555
- суперкислоты 100
- супероксид-дисмутаза 295
- суперсилл 67, 132, 154
- суперферроценофан 455
- супрамолекулярная химия 478
- сурьмы, органические оксиды 206
- сцинтиграфия сердца (^{99m}Tc) 350
- сырье для промышленности 612, 621
- сэндвичевые комплексы 12, 37, 48, 51, 66, 438 и далее, 444 и далее
- Т**
- «табуретка доярки» 438
- тактичность 652
- таллирование электрофильное ароматическое 127
- таллоцен-анион 121
- тамоксифен 481
- танDEMная масс-спектрометрия 26
- таутомерное равновесие в комплексе с SiH_4 276
- ТБО-агенты (Bu_3SnX) 184
- твёрдого тела ЯМР 434 и далее
- Тebbe* реагент 311
- Телен® (Goodrich) 639
- теллан 222
- теллон 225
- теллурокетон 225
- теллурепин 227
- теллурокарбонил 220
- теллурокарбонильные комплексы 346 и далее
- теллурофен 225
- теллурофеновые комплексы 516
- темплатный эффект 505
- термическая агрегация 550, 555
- термодинамическая стабильность 267
- термолиз Ar_2SnH_2 176, 177
- (*t*- Bu) $_2Be$ 56
- R_4Pb 185
- термопласты 648, 657
- термохромизм 208, 209
- тетраалюматетраэдран 115
- тетрагидробората пиролиз 95
- тетраорганаргентат(III) 228
- тетраорганоборат 80, 81, 101
- тетрапалубный комплекс 527
- тетраселенадифульвален 220
- тетраселенафульвален 226
- тетрасилабутадиеи 152
- тетрателлурафульвален 226
- тетраздро*-тетрасилан 147
- тиокарбонильные комплексы 346 и далее
- тиофен 225
- тиофеновые комплексы 516
- тиофильность 170
- тиоформальдегидные комплексы 379
- тирания олова 184
- титанациклобутан 311
- титанацклопропан 504
- титаноцен 452, 453
- титаноцендихлорид 480
- титрование связей B—C 83
- RLi 32
- $RMgX$ 58
- токсичность органических производных
 - As, Sb, Bi 196, 202
 - — — Be 55
 - — — Cd 73
 - — — Hg 77
 - — — Pb 184, 185, 188
 - — — Se 227
 - — — Sn 183
 - — — Te 222
 - — — Tl 127
- топологические изомеры 153
- торациклобутан 579
- трансметаллирование 28, 55, 58, 69, 571, 577, 590, 598, 601, 602
- транс*-эффект 321
- трехпалубные комплексы 465, 526, 527
- трехпалубный анион 48
- тригональная призма (координационное окружение) 269, 364
- триенильные комплексы 409 и далее
- триметиленметан 374
- триметилселеноний-катион 227
- триолефиновый процесс фирмы Phillips 633
- трипаносомы 200
- триплетные карбены 53, 312
- трис(ацетилацетонат)циркония 651
- трис(трифенилфосфин)золотооксоний-катион 242

трисил 132
 триметаллациклопропан 550
 трицикло[3.3.1.0^{3,7}]-нонен 368
 тройной полимер этилен/пропилен/диен 659

У

углерода комплексы 14, 323
 угля газификация 617
 угол наклона колец в сэндвичевых комплексах 66, 123, 180, 203
 угол наклона колец в цирконоценах 656
 удвоение частоты 481
Уилкинсона катализатор 609, 622
 ультразвуковая обработка 58
 уменьшение стерического напряжения 279
Уолша диаграмма 281, 451
 ураноцен 13, 562, 582
 уреазы 295
Уэйд правила 57, 94, 97, 98, 182, 546, 555 и далее

Ф

фактор F-430 296 и далее
 фемтосекундная шкала времени 354
 фениларсоновая кислота как реагент 200
 η^3 -феррааллильная координация 299
 феррациклопентадиен 395
 ферредоксин 536, 545
 феррициний/ферроцен $\text{Fc}^{+/0}$ 669
 феррогаллин 125
 феррола комплекс 395, 532
 феррольное кольцо 394
 ферромагнетизм 484
 ферроцен 444 и далее
 ферроцениламин 458
 α -ферроценилкарбокатион 461
 ферроценилкарбоновая кислота 458
 ферроцифен 480 и далее
 фиксация O_2 13
 фиксация CO_2 295, 296, 383 и далее
Фишера/Шрока классификация 312
Фишера—Гафнера синтез 486
Фишера—Мюллера реакция 359, 410
Фишера—Тропша процесс 378, 536, 617, 618
 фишеровский карбеновый комплекс 302, 312
 фишеровский карбиновый комплекс 318
 флуктуирующие структуры
 — аллил-MgBr, аллил-Li 50
 — аллил-ПМ 405 и далее
 — $(\eta^3\text{-аллил})_4\text{Th}$ 573
 — $(t\text{-BuLi})_4$ 34
 — $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}$ 514

— $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$ 513
 — $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\eta^1\text{-Cp})(\text{CO})_2$ 475
 — $(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Fe}$ 514
 — $(\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6)(\eta^4\text{-Me}_6\text{C}_6)\text{Ru}$ 493
 — $(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ti}$ 512
 — $(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Rh}(\text{CO})_2$ (Fe—Rh) 511
 — $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 467
 — $[\text{ThMe}_7]^{3-}$ 568
 — Cr_2Be 57
 — Cr_2Hg 75
 — Cr_3In 120
 — CrAsMe_2 , Cr_3As 203
 — CrGeMe_3 160
 — CrSiMe_3 136
 — CrSnR_3 , $\text{C}_7\text{H}_7\text{SnR}_3$ 169
 — Ph_3PAuCp 240
 флуоренил 457
 формальдегидные комплексы ПМ 377, 378
 формиатные комплексы ПМ 387
 формиаты 387
 формильные комплексы ПМ 341
 фосфаалкины 215, 520
 фосфабензол 212
 фоссаферроцен 520
 фосфацианид (циафид) 216
 фосфиновые лиганды хиральные 624
 фосфол 214
 фосфониевые ионы 44
 фосфонийдилид 229, 242
 фосфонийкарбеновые комплексы 322
 фосфорными гетероциклами, комплексы с 520
 фотоакустическая микрокалориметрия 24, 275
 фотоинициаторы 144
 фотолиз RLi 54
 фотохимия
 — $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ как источник $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 284
 — восстановительное элиминирование H_2 352, 356
 — деалкилирование 358
 — замещение в карбонилах металлов 352
 — металлоорганических соединений 350 и далее
 — основные бимолекулярные процессы 352
 — основные мономолекулярные процессы 351
 — разрыв σ -связи с ПМ 358
 — разрыв связи M—M 382, 354, 356
 фотоэлектрические ячейки 585
 фотоэлектронная спектроскопия He^{II} 269
 фрагментных орбиталей (Li_n) метод 36
 фрагмент-орбитальный подход 321

Франка—Кондона принцип 351
 фреоны 291
Фриделю—Крафтсу, ацилирование по
 — ферроцена 459
 — олефинового комплекса 376
 фуллерена комплексы с металлами 503
 фуллерена остов 51
 фуллерены 100, 503
 фуллериды анионы 503
 фуллериды металлов 503
 фульвалендиол 446, 453, 454, 456, 488
 фульфеновые комплексы 461
 фунгициды (биоциды) 78, 183, 200
 функция радиального распределения 244

Х

Хаммонда постулат 25
Хека реакция 593 и далее
 хелатная терапия 194
 хемисорбция 561
 хемоселективность 250
 — бензаннелирования 310
 — гидрирования 174
 — гидроборирования 609
 — С—Н-внедрения по сравнению
 с С—С внедрением 279
 — корреляция с данными ЯМР 434
 — отрыва Н 290
 — нуклеофильного замещения LiCuR_2 237
 — присоединения карбанионов к карбо-
 нильным соединениям 46
 — связывания O_2 по сравнению с CO в геме
 330
Хибера реакция (с основаниями) 295, 342,
 556, 618
 химия материалов 236, 481, 540, 585, 607
 химия поверхности 620
 хиральности перенос 310
 хиральность аксиальная 236
 хиральные металлоцены в катализе 476
 хиральные спирты 85
 хлоркарбены 4
 хлороацетоксилирование 615
 хлоруглеводородов разложение 302
 холестеринферроцен 479
 ХПЯ 29
 хромосомные нарушения 79
 хромофоры, «собирающие свет» 302
 хромоцен (прекатализатор полимеризации
 этилена) 650
Хунда правило 53, 484

Ц

цепи и кольца (Р, As, Sb) 207
 цепи Pb_n 189

цепь пищевая 77, 78
 цианакобаламин 287, 433
 цианида гомологи (циафид, циарсид) 216
 и далее
 цианокупраты органические 233
Циглера процесс 103
Циглера—Натты катализаторы с Cp_2LnR
 565, 575
Циглера—Натты процесс 473, 651, 650
 и далее
 π-циклические лиганды C_nH_n 437 и далее
 циклическая вольтамперометрия 545
 циклоалканы, синтез 640
 циклобутadiен 440
 циклобутadiен, комплексы с ПМ 392, 440
 циклобутан, раскрытие цикла 281
 циклогексин 390
 циклогептатриена (C_7H_8) комплексы
 с ПМ 505
 циклогептатриенила (C_7H_7) комплексы
 с ПМ 505
 $[(\eta^7\text{-циклогептатриенил})_2\text{U}]\text{-анион}$ 581
 циклодекатриен 647
 циклокарбонилирование енинов 397
 циклометаллирование 271, 579
 $(\eta^8\text{-циклооктатетраен})\text{An}$ 582
 $(\eta^8\text{-циклооктатетраен})\text{Ln}$ 582
 циклооктатетраен как лиганд 511 и далее
 циклооктатетраена производство 394
 циклопентадиениламинная аналогия 450
 циклопентадиенилгалогенидные комплек-
 сы ПМ 472
 циклопентадиенилгидридные комплексы
 ПМ 470
 циклопентадиенилкарбонильные комплек-
 сы ПМ 465
 циклопентадиенилкарбонилгалогенидные
 комплексы ПМ 516
 циклопентадиенилнитрозильные комплек-
 сы ПМ 469
 циклопентадиенильного лиганда перенос
 61, 121, 445
 циклопентадиенильные производные
 непереходных элементов 122
 циклопропан, раскрытие цикла 281
 циклопропана комплекс 281 и далее
 циклопропанирование 71, 77, 309
 циклопропенильные комплексы ПМ 439
 циклопропенильный катион 132, 167, 440
 циклостибаны 210
 циклотригаллан-дианион 166
 циклотригаллен-дианион 126
 циклотримеризация алкинов 487
 циклотрисилен 152
 циклофановые π-комплексы 455, 488

цимантрен 467
цинка, карбеноиды 72
цинк-медь производные 229, 237
цинкоцен 69
цинк—цинк связь 14, 69
цис, транс, транс-1,5,9-циклододекатриен 646
цисплатин 500
цитостатические (противораковые) свойства 480
цитохром P-450 291 и далее, 302
β-цитронеллол 111

Ч

частиц источники
— (C_{10}H_8)Cr 494
— (арен)Ru²⁺ 500
— CpCo 363, 527
— CpFe 527
— CpFe⁺ 359, 501
— CpNi⁺ 464
— CpRu⁺ 502
— Ni⁰ 362
— карбенов 77, 309
— карбонилы металлов 340
— метилен 311
— радикалов 74
четырёхцентровое переходное состояние 279
число циклов катализа 646
Чичибабина реакция 45

Ш

Шапплессу, эпексидирование аллильных спиртов по 616
Шварца реагент 473
Шевреля фазы 536
шестипалубный комплекс 527
Шленка равновесие 61
Шовена механизм 310, 635
Шпайера катализатор 611
Шпайера процесс 132
Шрока карбеновые комплексы 302, 308
Шрока карбиновые комплексы 319
Шрока катализаторы метатезиса 636
Шроку—*Осборну*, гидрирование по 623, 624

Э

экранирование заряда ядра 18, 254, 565
эластомеры 639, 648
эластопластические материалы 648
электрическая проводимость 599
электроалкилирование 73
электровосстановление 160

электролитическая проводимость RMgX 61
— — R₃SnM 177
— — плумбоцена 192
электролюминесценция 150
электронейтральности принцип 331
электронная дифракция 57, 61, 66, 107, 116
электронные и стерические эффекты 254
электронов резервуар 316
электронодефицитные связи 21, 35
электроотрицательность 16 и далее
электрофильное ароматическое замещение
— в цикlopentadiенильных карбонильных комплексах ПМ 468
— в циклобутadiеновых комплексах ПМ 442
— в ферроцене 458 и далее
— осмабензоле 532
электрохимические препаративные методы 669 и далее
f-элемент—C связь (вклад f-орбитали) 565
элементарные стадии металлоорганических реакций 259
элементов V группы илиды 214
элементов V группы органические производные 196
f-элементов металлоорганическая химия 562
элементоорганическая химия 19
элиминирование 28, 259
α-элиминирование 635
— водорода 319
β-элиминирование водорода 13, 22, 56, 267, 289, 300, 342, 357, 567, 579, 588, 601, 650
энантиодифференциация 592, 626, 630, 653, 655
энантиомерный избыток 85, 593, 625
энантиомеров разделение на полимерах 660
энантиоселективность 250, 592, 596
— алкилирования прохиральных карбонилы 71
— аллилирования 407
— аллильного алкилирования 591
— асимметрического метатезиса с замыканием цикла 638
— бинафтила синтеза 599, 600
— гидрирования алкенов 624 и далее
— гидроаминирования 609
— гидроборирования 610
— гидроформилирования 630
— гидроцианирования 604
— карбомагнитирования асимметрического 477
— катализа с использованием производных хирального ферроцена 476

— катализа 14, 70, 592
 — литиирования в присутствии (-)-спартеина 44
 — метатезиса с раскрытием цикла (МРЦ) 638
 — Посона—Ханда реакции 397
 — присоединения RMgX к карбонильной функции 64
 — присоединения производных меди к сопряженным енонам 238
 — реакции Хека 596
 — синтеза спиртов из прохиральных алкенов 85
 — Сузуки реакции 599
 — эпоксидирования по Шарплессу 616
 — эпоксидирования по Якобсену 616
 эндо/экзо-изомеризация 50
 энергия активации замещения карбонильного лиганда 25, 340
 — возбуждения 365
 — изгиба молекулы 67
 — π и π^* молекул E_2 219
 — орбиталей ($n - 1$)d,*ns*,*np* 67, 253–255
 — s- и p-орбиталей 143, 155, 179, 190, 191
 — реорганизации 26
 — спаривания электронов 254
 эпоксидирование алкенов *in vivo* 291
 эпоксидирование 615
 ЭПР 29, 52, 53, 115, 116, 144, 165, 178, 206, 248, 290, 493, 505, 538, 580
 2-этилгексанол, производство 627
 этилена, олигомеризация 644
 этилена хемисорбция (модель) 370
 этилена/пропилена, сополимеризация 658

этиленгликоль (Union Carbide) 619 и далее
 этиленоксида катионная полимеризация 359
 эфира расщепление 49
 β -эффект 135
 γ -эффект 136
 эффект инденила 457
 эффективный заряд ядра 254

Я

ядерная медицина (диагностика) 227
 ЯМР ^{27}Al 112, 116
 — ^{75}As 196
 — ^{11}B 101 и далее
 — ^{13}C 415 и далее
 — ^{59}Co 433
 — ^2D 297
 — ^{57}Fe 428
 — ^1H ENDOR 513
 — ^1H 426 и далее
 — ^1H , ^6Li -HOESY 229, 233
 — $^{6,7}\text{Li}$ 38 и далее
 — ^7Li MAS 41
 — ^{25}Mg 61
 — ^{31}P 276
 — ^{207}Pb 184
 — ^{103}Rh 432
 — ^{77}Se 220
 — ^{29}Si 157
 — ^{119}Sn 167 и далее, 179, 181
 — ^{125}Te 220
 — в твердой фазе 434 и далее
 — свидетельство агостического взаимодействия 272

Оглавление

Предисловие	5
От переводчиков	6
Предисловие автора к русскому изданию	7
ВВЕДЕНИЕ	11
1 Ключевые открытия элементоорганической химии	11
2 Классификация элементоорганических соединений по электроотрицательности элементов	15
3 Энергия, полярность и реакционная способность связи элемент—углерод	19
3.1. Стабильность соединений непереходных элементов	19
3.2. Лабильность соединений непереходных элементов	21
Дополнение 1. Откуда мы получаем информацию о энергии связи элемент—углерод?	23
СОЕДИНЕНИЯ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	28
4 Обзор синтетических методов	28
5 Элементоорганическая химия щелочных металлов (группа 1)	32
5.1. Литийорганические соединения	32
Дополнение 2. ЯМР-спектроскопия литийорганических соединений на ядрах ^6Li и ^7Li	38
5.2. Металлоорганические соединения тяжелых щелочных металлов .	47
Дополнение 3. ЭПР-спектроскопия элементоорганических соединений щелочных металлов	52
6 Элементоорганические соединения металлов групп 2 и 12	55
6.1. Органические соединения щелочноземельных металлов (группа 2)	55
6.1.1. Бериллийорганические соединения	55
6.1.2. Магнийорганические соединения	57
6.1.3. Органические соединения кальция, стронция и бария	65
6.2. Металлоорганические соединения Zn, Cd, Hg (группа 12)	68
6.2.1. Органические соединения цинка	68
6.2.2. Органические соединения кадмия	72
6.2.3. Органические соединения ртути	73
Дополнение 4. Ртутьорганические соединения в живых средах ..	77

7	Элементоорганические соединения подгруппы бора (группа 13) . .	80
7.1.	Органические соединения бора	80
7.1.1.	Органические бораны	80
7.1.2.	Борорганические комплексы с переходными металлами . . .	86
7.1.3.	Борсодержащие гетероциклы	87
7.1.4.	Полиэдрические соединения бора: бораны, карбораны, гетеробораны	91
	Дополнение 5. ЯМР ^{11}B -спектроскопия органических соединений бора	101
7.2.	Органические соединения алюминия	103
7.2.1.	Органические производные Al^{III}	103
7.2.2.	Органические производные алюминия в низких степенях окисления	114
7.3.	Органические соединения галлия, индия и таллия	117
7.3.1.	Органические соединения Ga^{III} , In^{III} , Tl^{III} и их аддукты с основаниями Льюиса	117
7.3.2.	Органические соединения $\text{Ga}^{\text{II,I}}$, $\text{In}^{\text{II,I}}$, $\text{Tl}^{\text{II,I}}$	120
7.3.3.	Соединения таллия в органическом синтезе	127
8	Элементоорганические соединения подгруппы углерода (группа 14)	129
8.1.	Органические соединения кремния	131
8.1.1.	Соединения кремния с координационным числом 4	131
8.1.2.	Соединения кремния с координационными числами 3, 2, 1 и продукты их превращений	142
8.2.	Органические соединения германия	158
8.2.1.	Соединения германия с координационным числом 4	159
8.2.2.	Соединения германия с КЧ 3, 2, 1 и продукты их превращений	162
8.3.	Органические соединения олова	166
	Дополнение 6. Спектроскопия ЯМР и эффект Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn	167
8.3.1.	Соединения олова с координационными числами 4, 5, 6 и продукты их превращений	169
8.3.2.	Соединения олова с КЧ 1, 2 или 3 и продукты их превращений	177
8.4.	Органические соединения свинца	184
8.4.1.	Органические соединения Pb^{IV}	184
8.4.2.	Органические соединения Pb^{III} , Pb^{II} и Pb^{I}	189
8.4.3.	Органические соединения свинца в окружающей среде	194
9	Элементоорганические соединения подгруппы азота (группа 15) .	195
9.1.	Органические соединения E^{V} ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)	196
9.1.1.	Соединения типа R_5E	196
9.1.2.	Производные $\text{R}_n\text{EX}_{5-n}$	198

9.2. Органические соединения E^{III} ($E = As, Sb, Bi$)	200
9.2.1. Получение и свойства	201
9.2.2. Соединения типа R_nEX_{3-n}	204
9.3. Цепи и циклы с одинарными связями $E-E$	207
9.4. Кратные связи с элементами P, As, Sb и Bi	211
9.4.1. Соединения со связью $E=C$	211
9.4.2. Соединения со связью $E\equiv C$	215
9.4.3. Соединения со связью $E=E$	217
9.4.4. Соединения со связью $E\equiv E$	219
10 Элементоорганические соединения селена и теллура (группа 16)	220
11 Органические соединения меди, серебра и золота (группа 11)	228
11.1. Органические соединения меди и серебра	228
11.2. Органические соединения золота	240
СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	249
12 Введение	249
12.1. Правило 18-ти валентных электронов (18 ВЭ)	250
Дополнение 7. Можно ли использовать модель отталкивания электронных пар (модель Гиллеспи—Найхолма) для комплексов переходных металлов?	255
12.2. Комплексы переходных металлов в катализе: некоторые фундаментальные принципы	257
13 σ-Донорные лиганды	263
13.1. Синтез алкильных и арильных комплексов переходных металлов	264
13.2. Некоторые свойства σ -комплексов переходных металлов	266
13.2.1. Термодинамическая стабильность и кинетическая лабильность	266
13.2.2. Взаимодействие σ -связей $C-H$ с переходными металлами	270
13.2.3. Взаимодействие σ -связей $C-C$ с переходными металлами	279
13.2.4. σ -Комплексы переходных металлов с перфторуглеводородами	283
13.3. σ -Комплексы переходных металлов в окружающей среде	286
14 σ-Донорные / π-акцепторные лиганды	298
14.1. Алкенильные, арильные и алкинильные комплексы переходных металлов	298
14.2. Карбеновые комплексы переходных металлов	302
14.3. Карбиновые комплексы переходных металлов	318
14.4. Карбонилы металлов	324
14.4.1. Синтез, строение и свойства	324
14.4.2. Мостиковая координация карбониллов	328
14.4.3. Химическая связь и экспериментальные доказательства	331
14.4.4. Основные типы реакций	339

14.4.5. Карбонилметаллаты и гидриды карбониллов металлов . . .	342
14.4.6. Галогениды карбониллов металлов	345
14.5. Тио-, селено- и теллурокарбонильные комплексы металлов . . .	346
14.6. Изоцианидные (изонитрильные) комплексы	348
Дополнение 8. Фотохимия металлоорганических соединений . .	350
15 σ, π-Донорные / π-акцепторные лиганды	361
15.1. Олефиновые комплексы	361
15.1.1. Гомоалкеновые комплексы	361
15.1.2. Гетероалкеновые комплексы	377
15.1.3. Гомо- и гетероалленовые комплексы	379
15.2. Алкиновые комплексы	388
15.2.1. Гомоалкиновые комплексы	389
15.2.2. Комплексы гетероалкинов	399
15.3. Аллильные и енильные комплексы	400
15.3.1. Аллильные комплексы	400
15.3.2. Диенильные и триенильные комплексы	409
Дополнение 9. Спектроскопия ЯМР металлоорганических со- единений	415
15.4. Комплексы циклических π -лигандов	437
15.4.1. Лиганд $C_3R_3^+$	439
15.4.2. Лиганд C_4H_4	440
15.4.3. Лиганд $C_5H_5^-$	443
15.4.3.1. Бинарные цикlopентадиенильные комплексы металлов	444
15.4.3.2. Цикlopентадиенил-карбонильные комплексы .	465
15.4.3.3. Нитрозильные цикlopентадиенильные ком- плексы металлов	469
15.4.3.4. Цикlopентадиенильные комплексы гидридов металлов	470
15.4.3.5. Цикlopентадиенильные комплексы галоген- идов металлов и их производные	472
15.4.3.6. Некоторые специальные области применения металлоценов	476
15.4.4. Лиганд C_6H_6	486
15.4.4.1. Бисареновые комплексы металлов	486
15.4.4.2. Ареновые комплексы карбониллов металлов . . .	496
15.4.4.3. Другие комплексы типа $(\eta^6\text{-арен})ML_n$	500
15.4.4.4. Бензолциклопентадиенильные комплексы	501
Дополнение 10. Металлоорганическая химия фуллеренов	503
15.4.5. Лиганд C_7H_7	505
15.5. π -Комплексы гетероциклов	516
15.5.1. S-, Se- и Te-гетероциклы	516
15.5.2. N-Гетероциклы	517
15.5.3. P- и As-гетероциклы	520

15.5.4. В-гетероциклы	525
15.5.5. Металлагетероциклы	531
16 Связи металл—металл и кластеры переходных металлов	535
16.1. Образование связей металл—металл и критерии их существования	535
16.2. Биядерные кластеры	540
16.3. Трехядерные кластеры	543
16.4. Тетраядерные кластеры	544
Дополнение 11. Структура и связывание в кластерах, изолюбаяная аналогия	546
16.5. Общие подходы к синтезу кластеров	550
16.6. Пентаядерные и высшие кластеры	554
17 Металлоорганическая химия лантаноидов и актиноидов	562
17.1. Обзор свойств лантаноидов	562
17.2. Обзор лигандов	567
18 Металлоорганический катализ в лабораторном синтезе и промышленности	587
18.1. Изомеризация олефинов	587
18.2. Реакции образования связей C—C	588
18.2.1. Аллильное алкилирование	589
Дополнение 12. Асимметрическое аллильное алкилирование	592
18.2.2. Реакция Хека	593
18.2.3. Реакция Сузуки	597
18.2.4. Реакция Стилле	600
18.2.5. Реакция Соногаширы	603
18.2.6. Гидроцианирование	604
18.3. Образование связи C—гетероатом	605
18.3.1. Аминирование аренов	605
18.3.2. Гидроаминирование	608
18.3.3. Гидроборирование	609
18.3.4. Гидросилилирование	610
18.4. Окисление олефинов	612
18.5. Конверсия синтез-газа и реакция Фишера—Тропша	617
18.6. Карбонилирование спиртов	621
18.7. Гидрирование олефинов	622
18.8. Гидроформилирование	627
18.9. Синтез Реппе	631
18.10. Метатезис алкенов и алкинов	633
18.10.1. Метатезис алкенов	634
18.10.2. Метатезис алкинов	640
18.10.3. Метатезис алкен-алкинового типа	641
18.11. Олигомеризация и полимеризация алкенов и алкинов	643
18.11.1. Олигомеризация	644

18.11.2. Полимеризация олефинов	648
18.11.2.1. Полиэтилен	649
18.11.2.2. Полипропилен	651
18.11.2.3. Гомо- и сополимеризация; функционализи- рованные олефины, циклоолефины и диоле- фины	658
18.11.2.4. Катализаторы на основе элементов, не вхо- дящих в 4-ю группу	660
Приложение	669
А-1. Окислительно-восстановительные реагенты в элементоргани- ческой химии	669
А-2. Номенклатура металлоорганических соединений	672
А-3. Сокращения и символы	676
Журналы	679
А-4. Литература	681
А-5. Авторский указатель	704
А-6. Предметный указатель	720

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Эльшенбройх Кристоф

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор *И. С. Беленькая*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *А. А. Дёмочкина*

Подписано к использованию 24.10.16.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Металлоорганическая химия изучает вещества, содержащие связь металл — углерод. Такие химические соединения не встречаются в природе — их получают «искусственным путем» в лаборатории, но они играют очень важную роль в современной химии — это и реагенты, и материалы, и многочисленные катализаторы промышленных и лабораторных процессов. Изучение металлоорганических соединений помогает также в понимании фундаментальных вопросов, таких как строение химических соединений и природа химической связи.

Предлагаемая читателю книга выдающегося ученого профессора Кристофа Эльшенбройха выдержала шесть изданий на немецком языке и три на английском, в ведущих университетах мира используется как классический учебник.

В книге подробно описаны органические соединения непереходных и переходных элементов, лантаноидов и актиноидов, а также области их применения и методы физико-химического анализа. Книга содержит множество ссылок на современную научную литературу.

Для студентов университетов, аспирантов, научных работников и преподавателей вузов.