

**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Избранные главы химии
металлоорганических
соединений переходных
металлов.**

*Часть I. Теоретические основы химии
металлоорганических соединений
переходных металлов.*

А.И. Курамшин, А.А. Николаев

КАЗАНЬ – 2007

Введение.....	5
Глава 1. Электронное строение металлоорганических соединений переходных металлов.....	7
Теория кристаллического поля.....	7
Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.....	10
Теория поля лигандов.....	11
π-Дативное взаимодействие.....	13
Правило 18 электронов (Правило Сиджвика).....	14
Исключения из правила 18 электронов.....	17
Степень окисления.....	19
Принцип электронной нейтральности.....	20
Транс-влияние.....	21
Глава 2. Типы лигандов.....	22
Карбонильные лиганды.....	22
Влияние лигандного окружения в комплексе на заряды атомов в карбонильном лиганде:.....	24
Получение карбонильных комплексов:.....	25
Мостиковые СО группы.....	26
Другие лиганды, подобные СО.....	27
Фосфорсодержащие лиганды.....	28
Толмановский электронный параметр и конический угол лигандов.....	29
Аналоги фосфинов.....	31
Глава 3. Механизмы реакций.....	32
Замещение лигандов.....	32
Диссоциативное замещение I_d	32
Ассоциативное замещение I_a	35
Окислительное присоединение и восстановительное отщепление.....	38
Согласованное присоединение.....	39

S_{N^2} окислительное присоединение.....	41
<i>Факторы, влияющие на скорость реакции:</i>	43
Радикальный механизм	43
Ионный механизм.....	45
Восстановительное отщепление.....	46
Биядерное восстановительное отщепление.....	50
<i>Внедрение и элиминирование:</i>	51
Реакции внедрения с участием СО.....	53
Реакции внедрения с участием изонитрилов.....	56
Внедрение с участием алкенов и алкинов.....	57
<i>Факторы, влияющие на скорость реакции:</i>	58
<i>Чередующееся внедрение СО и алкена</i>	60
Другие типы внедрения.....	60
Элиминирование.....	62
β-Элиминирование.....	62
Другие типы элиминирования.....	64
Глава 4. Физические методы исследования металлоорганических соединений.....	67
^1H ЯМР спектроскопия.....	67
Химические сдвиги.....	69
^{31}P ЯМР спектроскопия.....	70
^{13}C ЯМР спектроскопия.....	71
ИК спектроскопия.....	72
Рекомендуемая литература.....	75
Основная:	75
Дополнительная:	75

Введение

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

Несмотря на привлекательность и востребованность методов и приемов металлоорганической химии переходных металлов в российской научной и учебной литературе можно отметить определенный "информационный дефицит", связанный с малым количеством учебников и учебно-методических пособий, посвященных этому разделу химической науки. Последний русскоязычный учебник, посвященный теоретическим основам и практическому применению металлоорганических соединений, был издан в 1989 году (Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке *Металлоорганическая химия переходных металлов*. М. Мир, 1989).

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

Первая часть пособия посвящена основам металлоорганической химии – электронному строению металлоорганических соединений переходных металлов, типам и классификации лигандов, характерных для

металлоорганических соединений, механизмам реакций металлоорганических соединений, а также методам установления их структуры.

Во второй части пособия, которая в настоящее время готовится к печати, рассматриваются вопросы практического применения металлоорганических соединений в промышленном и тонком органическом синтезе.

Пособие предназначается студентам и аспирантам, изучающим химию элементоорганических соединений, а также научным работникам, область исследования которых связана с металлоорганическими соединениями переходных металлов. Авторы благодарят заведующего кафедрой высокомолекулярных и элементоорганических соединений Казанского государственного Университета профессора Р.А. Черкасова за неоценимую помощь при написании пособия.

Глава 1. Электронное строение металлоорганических соединений переходных металлов.

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

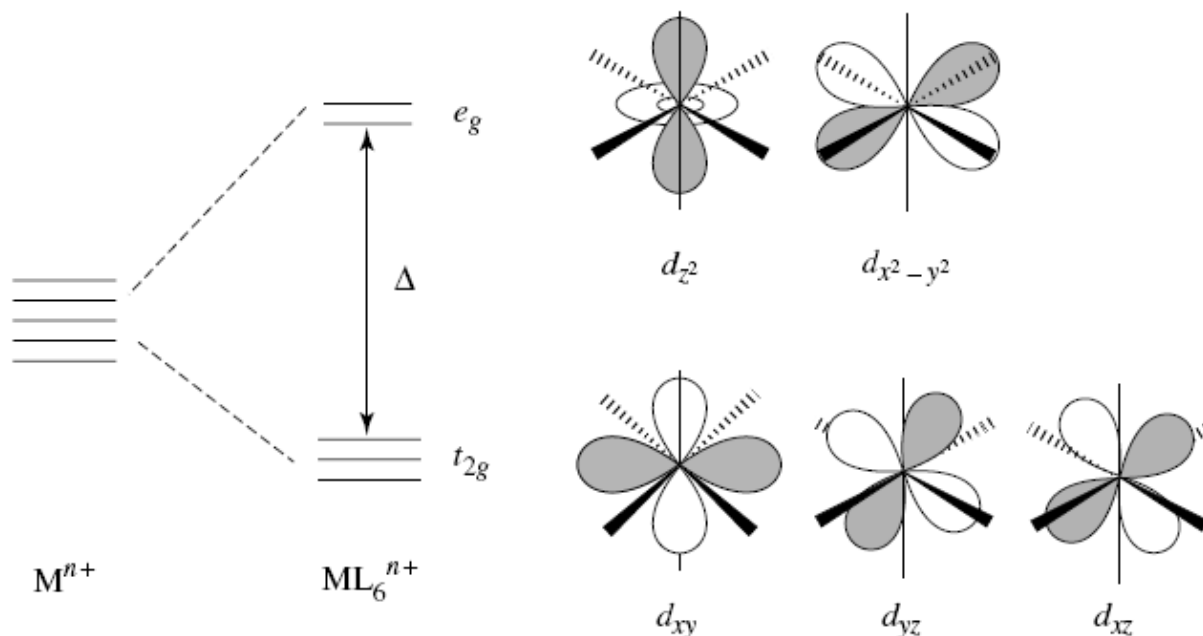
Связь между металлом-комплексобразователем и лигандом в координационных соединениях осуществляется за счет неподеленной электронной пары лиганда, выступающего в качестве основания Льюиса. Ион-комплексобразователь играет роль поливалентной Льюисовской кислоты. Лиганды стремятся расположиться таким образом,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

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

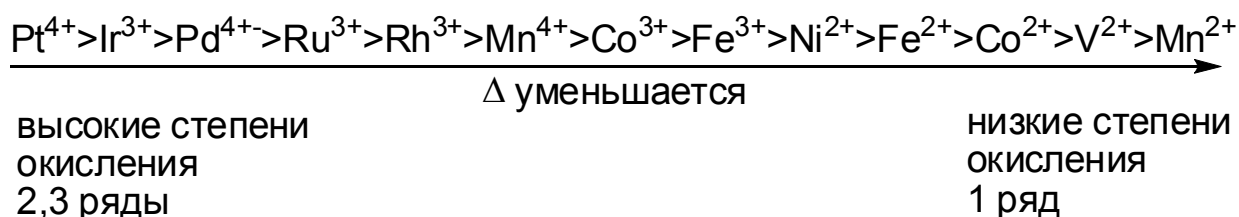
Теория кристаллического поля.

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

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



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

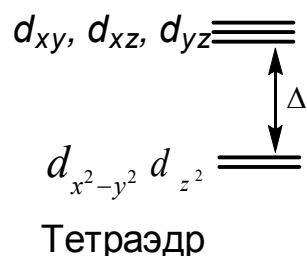


Металлы третьего ряда образуют прочные связи M-L и более термически стабильные комплексы. Поэтому, если цель работы – получение стабильных

комплексов, используют металлы третьего ряда, а для получения катализаторов, а они, как правило, должны быть более реакционноспособными, используют металлы первого, а иногда и второго ряда.

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

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



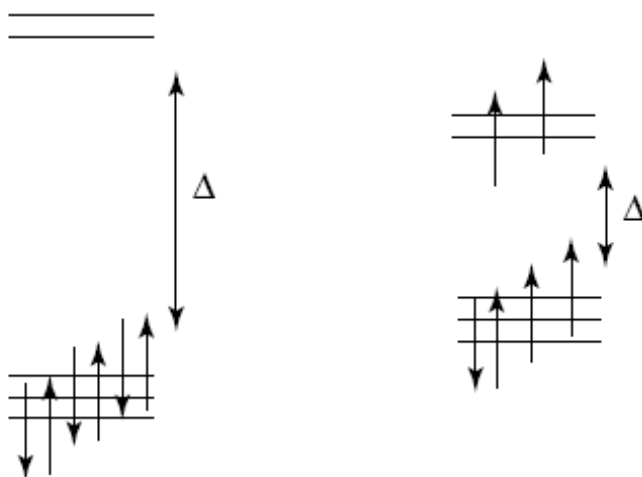
При тетраэдрическом окружении металлоцентра дестабилизируются d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} орбитали, а d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали стабилизируются. Это объясняется тем, что при образовании тетраэдрического комплекса лиганды подходят между координатными осями. Для одних и тех же лигандов величина параметра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

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



Высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.

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



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

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

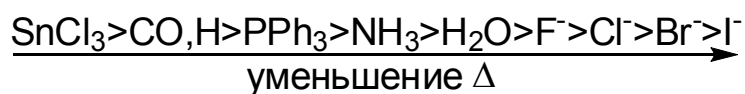
оба случая. В отличие от металлических железа и никеля, в образцах парамагнитных комплексов нет постоянного магнитного момента, моменты всех отдельных комплексов направлены хаотично и взаимно компенсируют друг друга. При определении спинового состояния металлоорганической молекулы необходимо учитывать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

- В основной массе комплексы диамагнитны, но если ион-комплексообразователь обладает нечетным количеством электронов, то комплекс будет парамагнитен.

- Как правило, значение параметра Δ мало для металлов первого переходного ряда и велико для металлов второго и третьего переходных рядов.

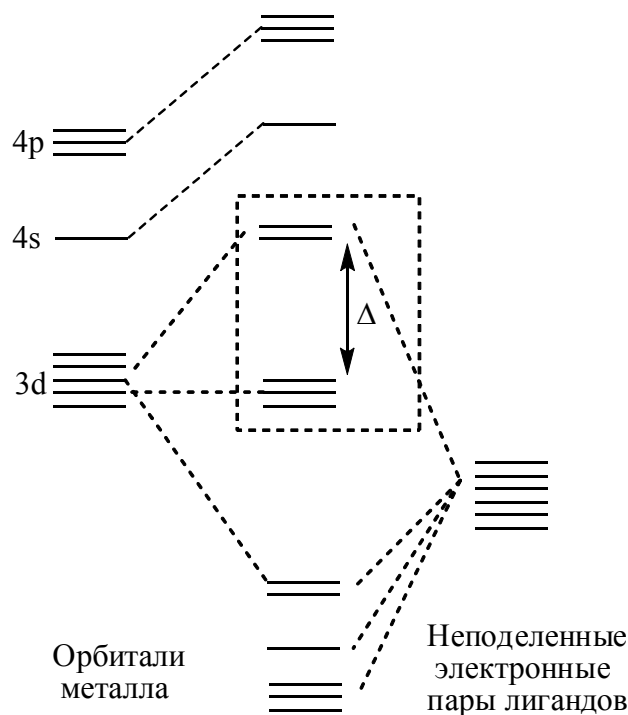
- Для некоторых комплексов низко- и высокоспиновые изомерные комплексы обладают почти одинаковой энергией и могут взаимно переходить друг в друга при изменении температуры.

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



Теория поля лигандов

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



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

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

Электроны НЭП лигандов после образования комплекса превращаются в электроны связывающей электронной пары, они всегда оказываются самыми низкими по энергии молекулярными орбиталями, поэтому они всегда

заполнены. В основном электронная плоскость локализована на лигандах, но часть волновой функции локализована в пространстве между лигандом и металлом.

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

π -Дативное взаимодействие.

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

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

Анализ эффекта π -дативного взаимодействия позволяет сделать следующие выводы:

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

Поясним рассуждения следующими примерами:

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

Правило 18 электронов (Правило Сиджвика)

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

Смысл правила с позиции теории молекулярных орбиталей может быть интерпретирован следующим образом: 18 электронов заполняют все связывающие и несвязывающие орбитали, вакантными останутся лишь разрыхляющие орбитали. Большинство комплексов следуют этому правилу, вот в частности стехиометрия карбонильных комплексов металлов первого переходного ряда:

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

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

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

Оба подхода имеют право на существование. Ковалентная модель более применима к комплексам переходных металлов с небольшим значением валентности, особенно если в этих комплексах есть непредельные лиганды. Ионная модель более применима к комплексам с высоким значением валентности металлов, если в состав комплекса входят лиганды, связанные с металлом через атом с высокой электроотрицательностью – O, N, Cl.

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

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

металлу, $-CH_2-$, $-O-O-$ – одноэлектронные доноры по ковалентной модели, двухэлектронные доноры по ионной модели.

Исключения из правила 18 электронов.

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

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

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

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

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

^aМеталлы предпочитают 18 электронную конфигурацию.

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

^cРедкая степень окисления.

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

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

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

Часто к формально малоэлектронным комплексам следовало бы отнести производные металлов с незаполненным *d*-подуровнем (Ti, Zr, V), но если металл в этих комплексах связан с лигандом, имеющим π-электроны, помимо

σ -донирования, лиганд будет донировать и π -электроны, дополняя валентную оболочку металла.

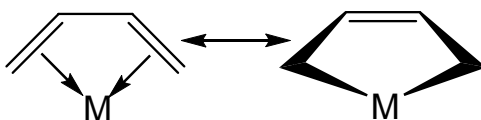
Степень окисления.

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

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

Полезно соотносить степень окисления и число электронов на d -подуровне, но необходимо помнить, что это формальная классификация, которая не дает представления о реальном заряде на металле, ведь в металлоорганической химии нет ионов! Пример: ферроцен относят к комплексам Fe(II), но в нем нет иона Fe^{2+} . Поэтому в металлоорганической химии часто говорят: формальная степень окисления.

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



По ковалентной модели бутадиен представляет собой четырехэлектронный L_2 лиганд – степень окисления металла равна нулю, по ионной модели бутадиен является шестиэлектронным LX_2 лигандом – степень окисления металла равна +2. Реальная структура комплекса является суперпозицией двух граничных структур. Во избежание неясностей такие лиганды считают нейтральными, если это их стабильная форма в свободном состоянии.

Трудности с определением степени окисления металла могут возникать, если в состав комплекса входит легко восстанавливаемый лиганд. Пример: существует зеленый парамагнитный комплекс $RuBr(CO)(PPh_3)_2L$, L-органический диазопиридиновый лиганд. Первоначально считалось, что это 19-электронный комплекс рутения(I), но данные ЭПР показали, что электрон локализован на лиганде L (который в комплексе существует в виде анион-радикала), то есть рутений находится в степени окисления +2.

Важно помнить, что степень окисления металла не может превышать номер группы.

Принцип электронейтральности.

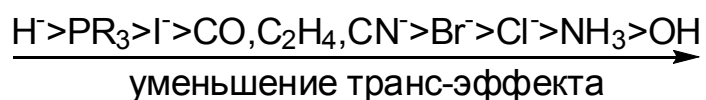
В 1948 году Полингом был сформулирован очень удобный для использования **принцип электронейтральности** – “атомы в молекулах располагаются таким образом, чтобы суммарный заряд ансамбля не превышал определенного лимита. Этот лимит: от -1 до +1 заряда электрона”. Это означает, что заряд любого элемента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

Элементы образуют химические связи таким образом, чтобы суммарный заряд был как можно ближе к нулю, т.е. типичные неметаллы связываются с типичными металлами (пример: NaCl, TiO₂) или между собой связываются элементы с промежуточной электроотрицательностью (HgS).

Транс-влияние.

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

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



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

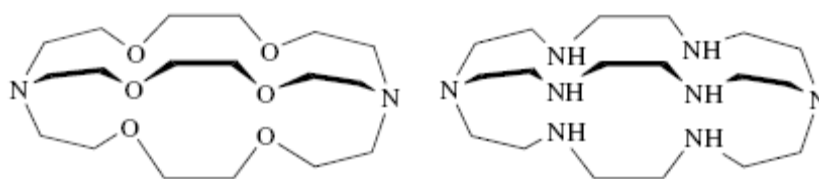
Глава 2. Типы лигандов.

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

1) Монодентатные – способны за счет неподеленной электронной пары, либо за счет неспаренного электрона связываться с одним центральным атомом (амины, алкильные радикалы, простые фосфины с одним атомом фосфора, алкены).

2) Как правило небольшие монодентатные лиганды, способные в ряде случаев выступать в роли мостиков, либо лиганды, в состав которых входит атом с несколькими неподеленными электронными парами либо лиганды в которых есть два донорных атома, связанных друг с другом σ -связью (галогениды, карбонил, псевдогалогениды).

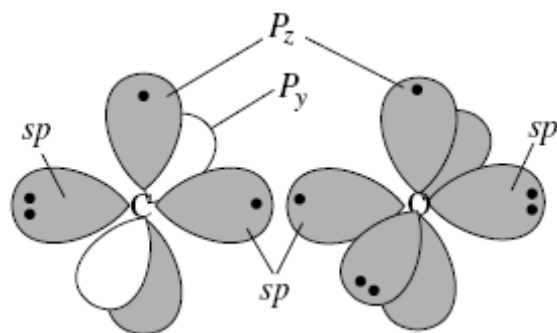
3) Полидентатные, способные связываться с одним центром – такие лиганды характеризуются наличием нескольких донорных атомов в молекуле (этилендиамин и др.), либо нескольких кратных связей или ароматической системы (полиены, бензол и др.) Особенность таких лигандов в том, что они достаточно легко вытесняют монодентатные лиганды из комплексов.



Поподробнее остановимся на свойствах некоторых наиболее часто встречающихся лигандов:

Карбонильные лиганды.

Электронная структура свободного монооксида углерода может быть представлена следующим образом:



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

Карбонильные лиганды связываются с металлом через углерод, так как именно на нем локализована ВЗМО лиганда (НЭП углерода). Именно при перекрывании ВЗМО лиганда с НСМО металла (у металла ею, как правило, является одна из d_σ -орбиталей) образуется связь металл-лиганд. Поскольку у карбонильных лигандов есть низколежащая π^* -орбиталь (НСМО лиганда), а у металла есть заполненная d_π -орбиталь, с достаточно невысокой энергией (ВЗМО металла), возможен ещё один вариант связывания: π^*-d_π (π -дативное взаимодействие). Рассмотрим суммарное влияние этих двух взаимодействий на заряды атомов лиганда. Прямой перенос электронов уменьшает электронную плотность на углероде, π -дативное взаимодействие повышает электронную плотность и на углероде и на кислороде, как следствие после координации лиганда, на углероде увеличивается частичный положительный заряд, а на кислороде увеличивается частичный отрицательный заряд. В

результате углерод становится более чувствительным к нуклеофильной атаке, а кислород более чувствительным к электрофильной атаке.

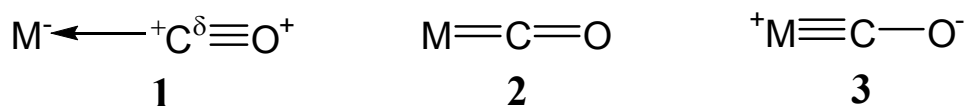
Ещё одной важной особенностью карбонильных лигандов является их малый стерический объем, поэтому с металлом может быть связано столько лигандов, сколько необходимо для насыщения всех координационных вакансий. Как правило, в комплексе содержится такое число карбонильных лигандов, которое необходимо для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

Влияние лигандного окружения в комплексе на заряды атомов в карбонильном лиганде:

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

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

Все описанное выше можно представить следующими резонансными структурами:

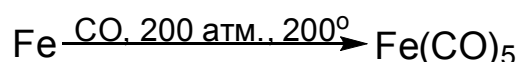


В первом случае CO – чистый σ -донор, во втором и третьем π_y^* и π_x^* -орбитали полностью задействованы в π -дативном взаимодействии (необходимо помнить, что в каждой форме CO является двухэлектронным лигандом). Естественно, предельные варианты на практике не реализуются, но каждый из них вносит вклад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

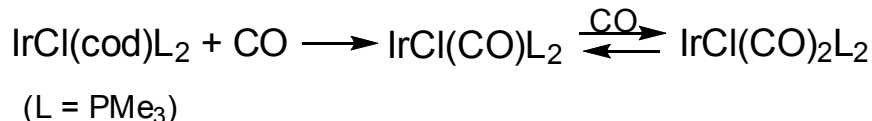
для определения реакционной способности непредельных лигандов, и то, что мы видим в карбонилах, может проявляться и в других лигандах, с поправкой на их химическую природу.

Получение карбонильных комплексов:

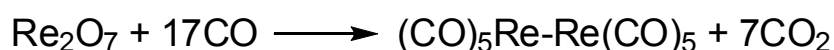
1. Для ряда активных переходных металлов (Fe, Ni и др.) возможно образование комплексов при непосредственном взаимодействии оксида углерода(II) с металлом.



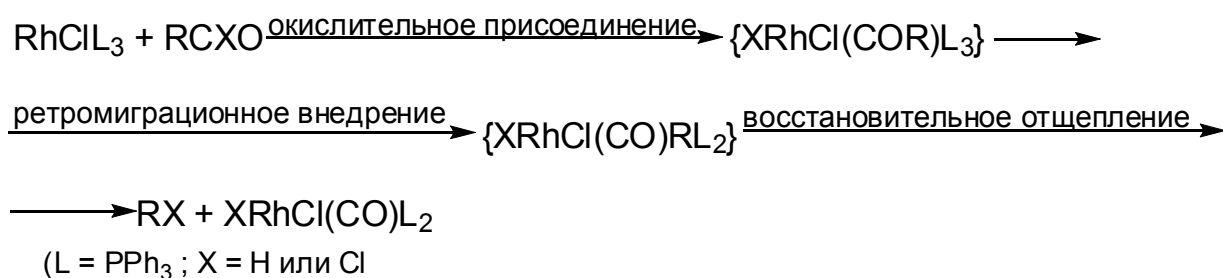
2. Комплексы смешанного состава зачастую можно получать при выдерживании комплексов металлов в атмосфере монооксида углерода. Происходит вытеснение слабо связанного с металлом лиганда, при этом металлы должны быть в низкой степени окисления, поскольку только металлы-π-основания могут непосредственно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



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



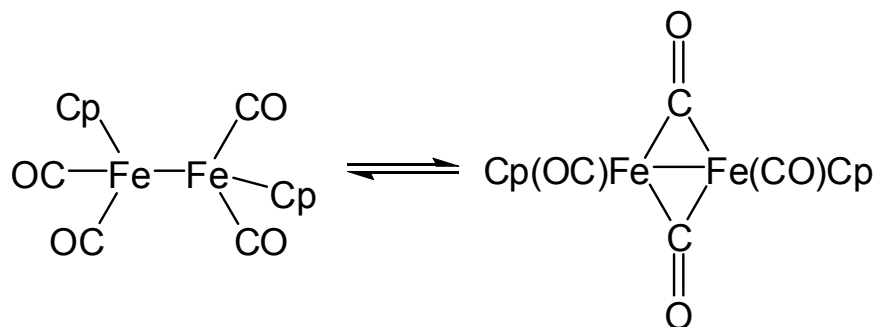
3. В ряде случаев возможным оказывается извлечение CO из органических соединений



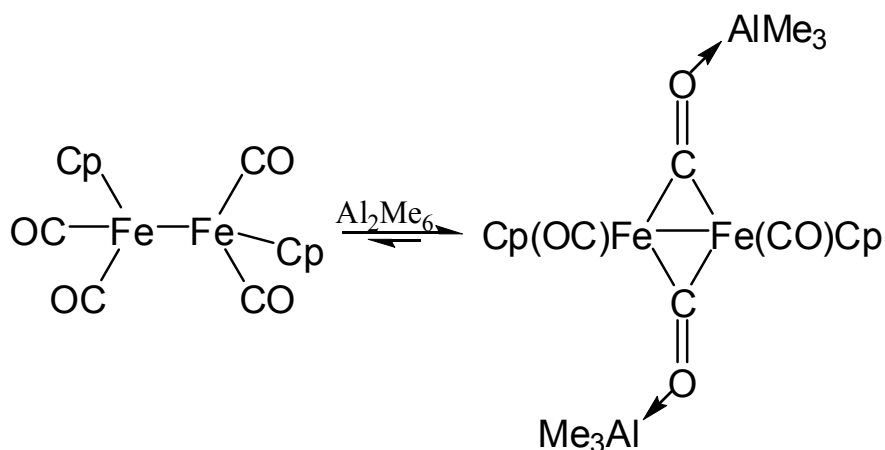
Этот путь предполагает реализацию взаимодействия металлокомплекса с соединением, содержащим связь углерод-кислород (альдегиды, спирты и даже углекислый газ). Выход продукта определяется термодинамической стабильностью конечного металкарбонильного продукта. Установлено, что для альдегидов первая стадия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

Мостиковые СО группы.

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

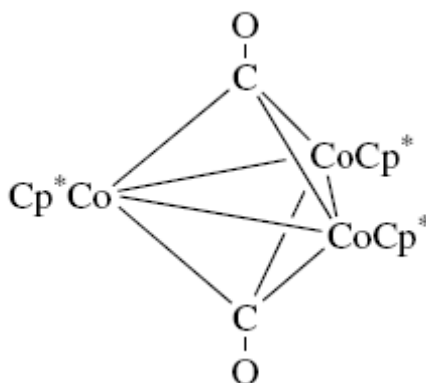


Мостиковая СО группа не совсем похожа на карбонильную группу кетонов, поскольку почти всегда образование мостикового фрагмента дополняется возникновением связи металл-металл. Частота мостиковой СО в ИК-спектре понижена до 1720-1850 см⁻¹ в сравнении с обычными 2050-1950 см⁻¹. Кислород мостиковой СО группы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



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

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



Другие лиганды, подобные CO

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

Нитрозил NO. В состав комплексов может входить как сам нитрозил так и ион NO^+ , легко получаемый из соли $\text{NO}^+ \text{BF}_4^-$. Этот ион изоэлектронен карбонильному лиганду и может замещать его в комплексах. В большинстве соединений фрагмент MNO – линейен, поэтому выступает как двух-, а сам NO – как трехэлектронный донор. Ион NO^+ часто используют как активатор комплекса к нуклеофильной атаке, так как замена этим ионом карбонильного лиганда увеличивает положительный заряд или уменьшает отрицательный

заряд комплекса на одну единицу. У этого лиганда есть интересное свойство – богатые электронами металлы восстанавливают NO^+ до NO^- .

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

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

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

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

Фосфорсодержащие лиганды.

Так же как и атом азота, трехкоординированный атом фосфора в фосфорсодержащих лигандах может использовать свою неподеленную электронную пару для связи с металлом. В отличие от аммиака

фосфорсодержащие лиганды являются π -кислотами, причем их сила зависит от строения радикала: фосфины с алкильными заместителями – слабые π -кислоты, диалкиламинные, а в особенности арильные, и алкоксильные заместители резко увеличивают π -кислотность лиганда, в предельном случае (PF_3) π -кислотность становится сопоставимой с π -кислотностью карбониллов.

Ряд возрастания π -кислотности фосфорсодержащих лигандов
 $\text{PMe}_3, \text{P}(\text{NR}_2)_3 < \text{PAr}_3 < \text{P}(\text{OMe})_3 < \text{P}(\text{OAr})_3 < \text{PCl}_3 < \text{CO}, \text{PF}_3$

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

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

Толмановский электронный параметр и конический угол лигандов.

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

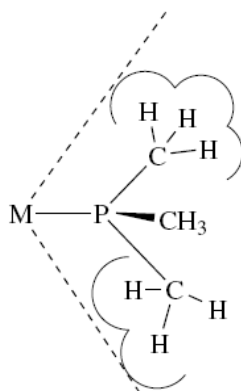
взаимодействия и переноса электронов с металла на карбонильный лиганд, что, в свою очередь, приводит к удлинению связи в карбонильном лиганде, отражаясь в ИК-спектре уменьшением частоты колебаний карбонила. Обнаружено, что изменение частоты полосы валентных колебаний карбонильных лигандов в молибденовом комплексе коррелирует с изменением той же частоты в комплексе никеля, что дает возможность сравнивать донорную способность моно- и бисфосфинов.

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

Таблица: координационные числа металлов в комплексах с некоторыми фосфинами.

Лиганд	Координационное число металла
PCu_3	2
$P(i-Pr)_3$	2
PPh_3	3 или 4
PMe_2Ph	4
PMe_3	5 или 6

Толманом был также количественно оценен стерический эффект фосфорсодержащих лигандов с учетом их конического угла, представляющего собой угол конуса, в который может быть полностью вписан лиганд PR_3 , связанный с металлом, при условии, что все заместители R располагаются на максимально возможном удалении друг от друга.



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

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

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

Аналоги фосфинов.

Таковыми являются AsR_3 и SbR_3 , но их используют не так часто, поскольку связь $\text{Э}-R$ в них достаточно легко подвергается расщеплению. Аналогами фосфинов являются также N-гетероциклические карбены.

Глава 3. Механизмы реакций.

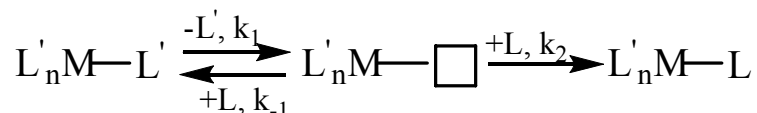
Замещение лигандов.

Замещение мы рассмотрим в основном на карбонильных и фосфиновых лигандах.

Диссоциативное замещение I_d .

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

Механизм напоминает S_{N1} -замещение галогенов в классической органической химии. Энтальпия активации, как правило, близка к энергии связи $M-CO$, поскольку именно эта связь разрывается при движении по координате реакции от исходных веществ к переходному состоянию. Энтропия активации обычно положительна, её значение составляет 10 – 15 энтропийных единиц, что характерно для диссоциативных реакций, в которых переходное состояние менее организовано, чем исходное соединение. Кинетика замещения описывается в рамках двухстадийного процесса:



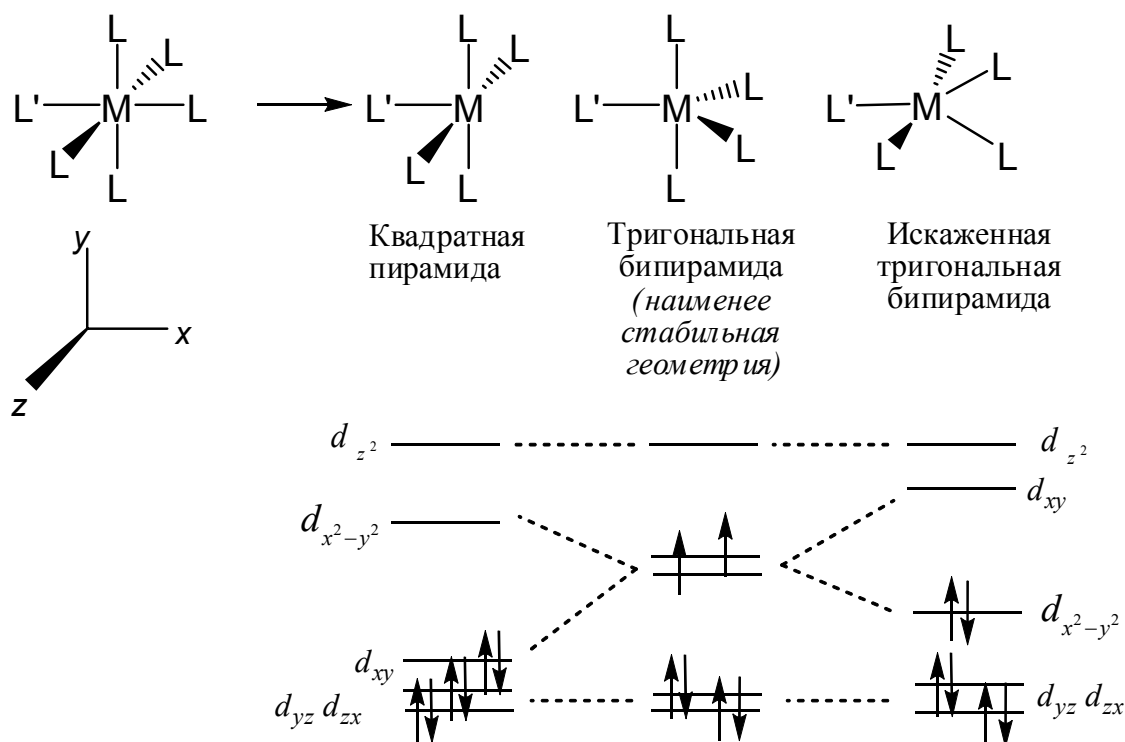
Скорость реакции рассчитывается по уравнению:

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

Зачастую берется большой избыток входящего (замещающего) лиганда L, поэтому первым слагаемым в знаменателе можно пренебречь, тогда уравнение превращается в $W = k_1 \times [complex]$. В этом случае общая скорость реакции контролируется скоростью диссоциации уходящего лиганда. Эмпирически получен следующий ряд скорости диссоциации лигандов: $py > Ph_3As > CO$.

Стереохимия замещения.

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



При тригонально-бипирамидальном строении комплекса, на двух высоко лежащих орбиталях будет расположено два неспаренных электрона. При изменении геометрии до искаженной тригональной бипирамиды или до квадратной пирамиды происходит расщепление энергетических уровней,

электроны находятся на более низком, по сравнению с правильной тригональной бипирамидой, энергетическом уровне; кроме того, в таком комплексе не будет неспаренных электронов.

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

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

Электронные и стерические факторы.

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

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

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

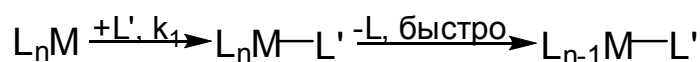
замещение лигандов в транс-положении к карбонильным. Вместе с тем можно получить и *mer*-изомеры, используя объемные лиганды (*mer*-изомеры стерически менее загружены). Как и в механизме S_{N1} в классической органической химии, скорость диссоциации зависит от стерических факторов: она резко увеличивается, если в координационной сфере комплекса находится много объемных лигандов.

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

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

Ассоциативное замещение I_a .

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

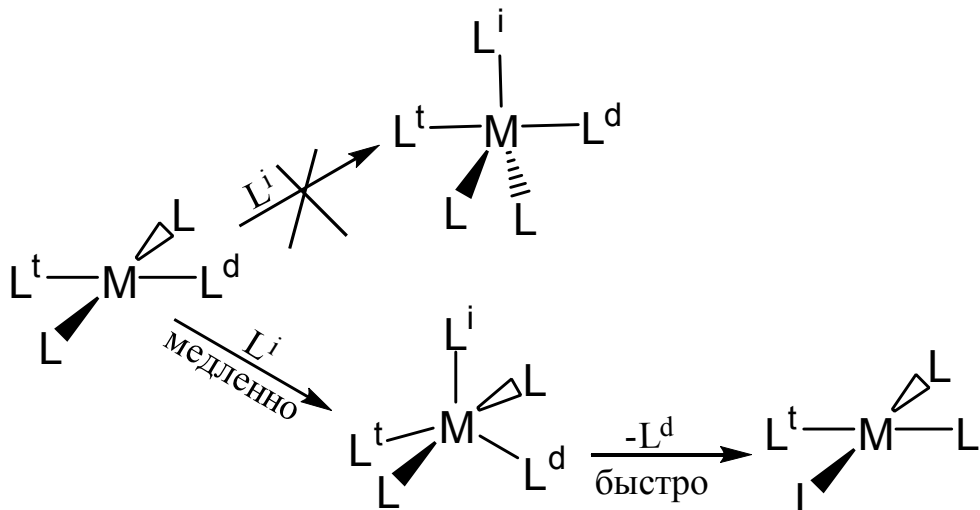


Скорость замещения контролируется скоростью атаки входящего лиганда на исходный комплекс в соответствии с уравнением:

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

Стереохимия.

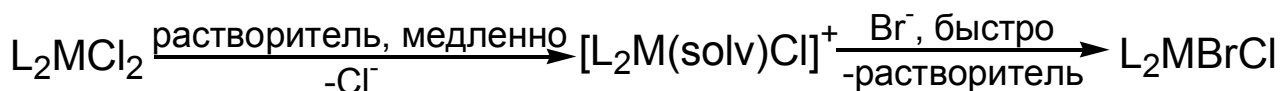
Теория ассоциативного замещения наиболее изучена на примерах плоскоквadratных комплексов Pt(II), Pd(II), Rh(I).



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

Факторы, влияющие на процесс замещения.

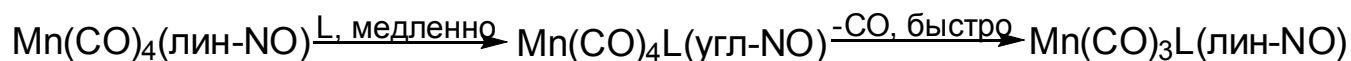
Иногда полноправным участником реакции замещения становится растворитель:



Он замещает один из лигандов в комплексе, далее к образовавшемуся интермедиату присоединяется входящий лиганд, отщепляется растворитель и образуется конечный продукт. Если, как показано на схеме, и входящий, и уходящий лиганды обладают зарядами, то вероятность участия растворителя на промежуточной стадии очень велика, поскольку отрицательно

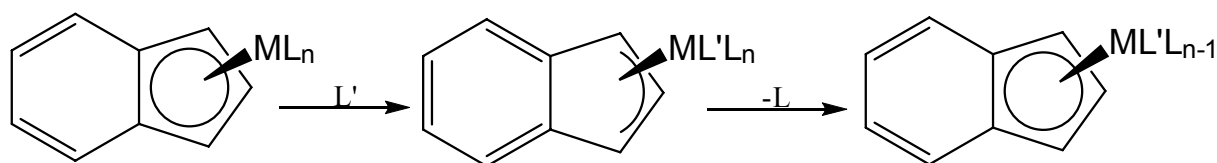
заряженному лиганду, например, ацильному атаковать катионный комплекс много проще.

Впрочем, замещение лигандов по ассоциативному механизму возможно и в 18 электронных комплексах, если в их состав входит донирующий несколько электронных пар лиганд, способный к перегруппировке, протекающей либо перед, либо одновременно с атакой входящего лиганда и позволяющей металлу избежать 20 электронной конфигурации. *Пример: нитрозил способен переходить из трехэлектронной линейной формы, в угловую – одноэлектронную и обратно. Так протекает замещение лигандов в комплексе $Mn(CO)_4(NO)$:*

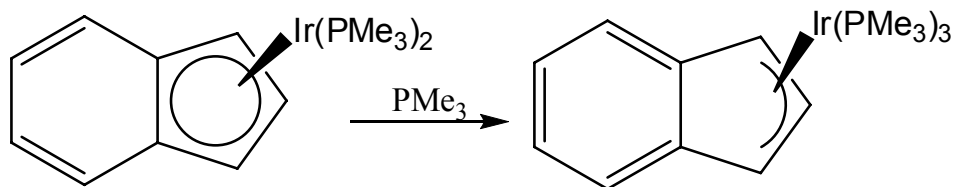


Правильность механизма подтверждается тем, что по кинетическим данным это – реакция второго порядка со скоростью, описываемой уравнением $W = k_a \times [L] \times [complex]$ и отрицательной величиной энтропии активации.

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



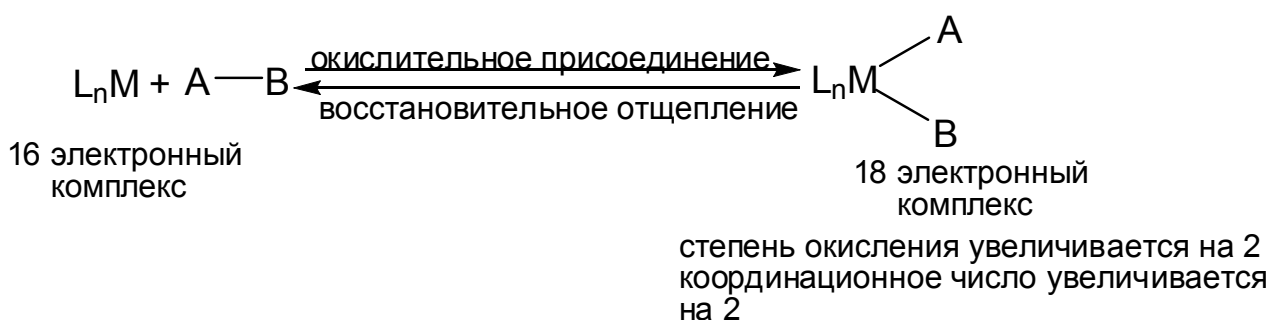
В последних замещение протекает намного быстрее, чем в циклопентадиенильных. Это обстоятельство связано с реализацией быстрой гаптотропной перегруппировки инденила из η^5 - в η^3 - координированное состояние. В этом случае сопряженное шестичленное кольцо получает в свое распоряжение электроны углеродов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



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

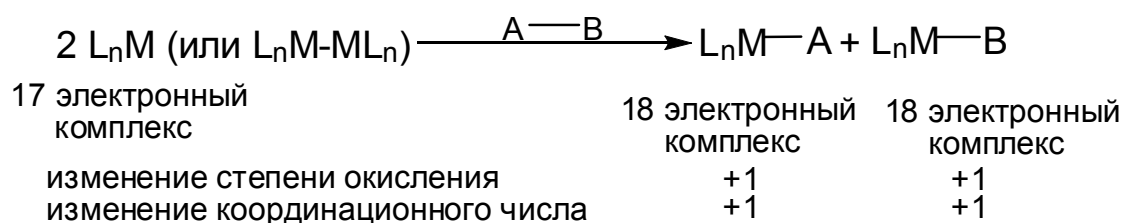
Окислительное присоединение и восстановительное отщепление

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



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

Иногда может протекать и бимолекулярное окислительное присоединение:



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

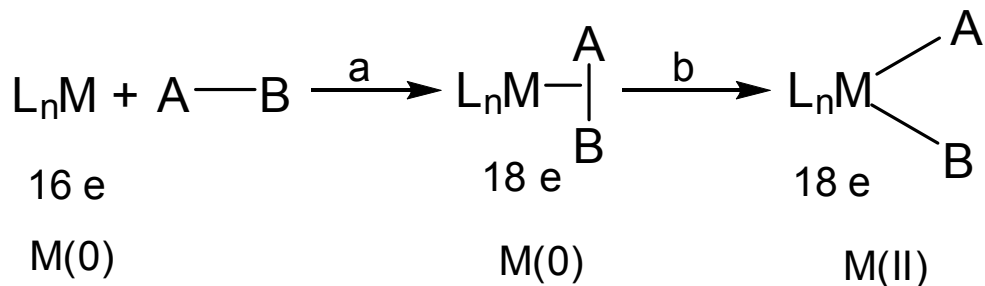
Независимо от того, реализуется ли би- или мономолекулярный процесс, всегда происходит перенос пары электронов с металла на σ^* -орбиталь связи A–B, а электроны с σ -орбитали связи A–B переносятся на металл, что приводит к разрыву связи A–B и образованию связей M–A и M–B. Как правило, реакция протекает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

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

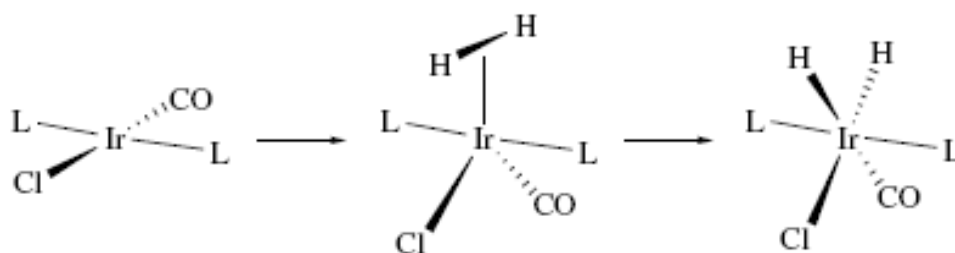
Согласованное присоединение.

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

В общем виде процесс описывается уравнением:



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

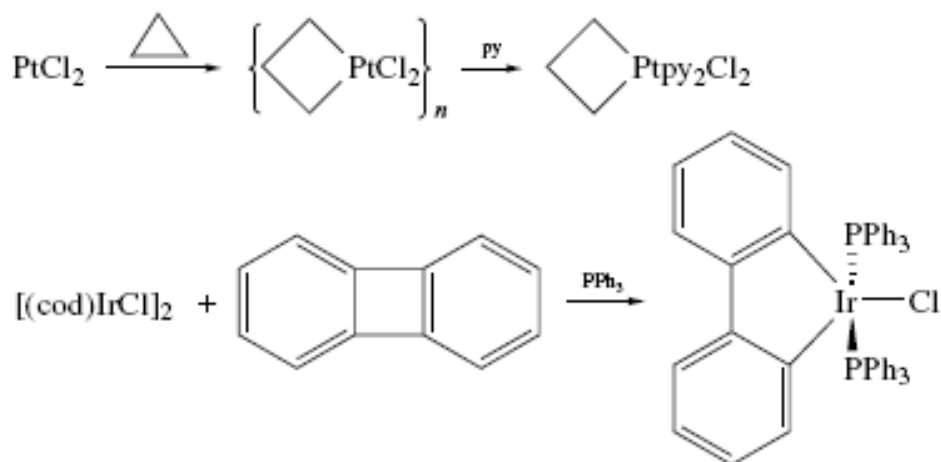


В наибольшей степени этот вариант механизма изучен на примере присоединения водорода к 16-электронными комплексами металлов, в которых восемь электронов расположены на *d*-подуровне, таких как комплекс Васки (Vaska). Установлено, что два лиганда в транс-положении друг к другу «отгибаются» назад, освобождая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

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

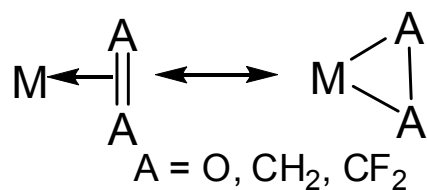
присоединению наиболее склонны арены, что обусловлено высокой термодинамической стабильностью арилгидридного аддукта.

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



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

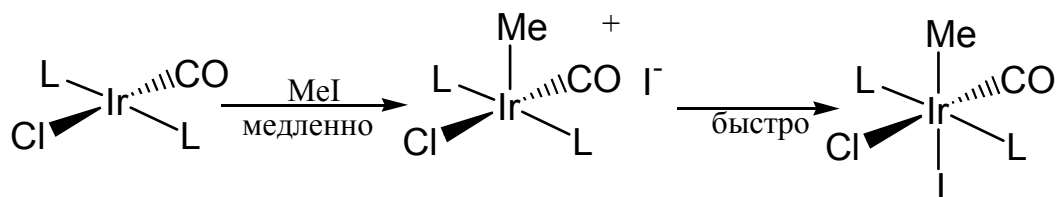
По отношению к некоторым веществам (кислороду, этану, 1,1-дифторэтану) термин окислительное присоединение неприменим, так как продукт их взаимодействия с металлокомплексом представляет собой суперпозицию двух резонансных структур:



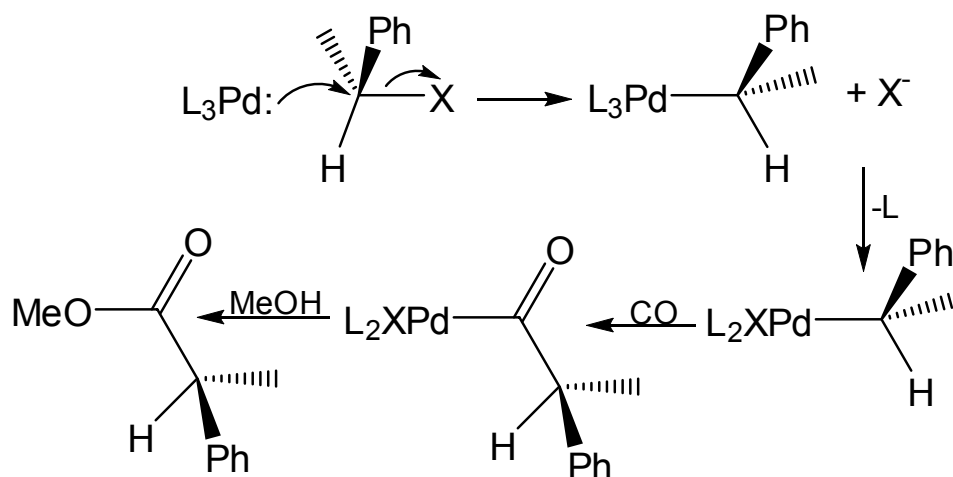
S_{N^2} окислительное присоединение.

Реакция очень похожа на S_{N^2} замещение в органической химии, на что и указывает её название. Электроноизбыточный комплекс металла атакует σ^* -орбиталь связи А–В субстрата (чаще всего это связь углерод-галоген). Атака металла происходит со стороны наименее электроотрицательного атома,

поскольку σ^* -орбиталь в большей степени локализована именно на менее электроотрицательном атоме атакуемой связи.



Зачастую присоединение оказывается частью каскада превращений:



Этот механизм характерен для присоединения метил-, аллил-, ацил- и бензилгалогенидов, а также соединений R_3Sn-X к комплексам типа комплекса Васки. Эти реакции описываются кинетическими уравнениями второго порядка, их энтропия активации также отрицательна, но больше по абсолютному значению, чем для согласованного механизма - от -40 до -50 энтропийных единиц против -20 энтропийных единиц для процесса согласованного окислительного присоединения. В ходе реакции происходит обращение конфигурации углерода. В конечном комплексе R и X могут располагаться как в цис- так и в транс-положении друг к другу, все зависит от природы присоединяющегося соединения и металла.

На первой стадии происходит увеличение степени окисления металла на две единицы, так как присоединяющийся лиганд с вакантной орбиталью является не донором, а акцептором электронов, на второй стадии степень окисления металла не меняется. Только обе стадии вместе составляют собственно процесс окислительного присоединения. Если в реакцию

вступают 18 электронные комплексы металлов, первая стадия может протекать и без потери лиганда. Иногда такой аддукт стабилен и не превращается далее. Получающееся соединение нельзя назвать продуктом окислительного присоединения, скорее это – продукт электрофильной атаки на металл:



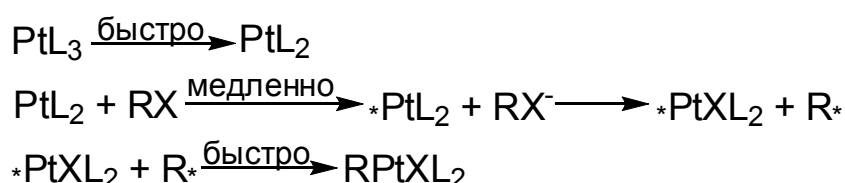
Факторы, влияющие на скорость реакции:

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

Радикальный механизм

Различают два подтипа - нецепной и цепной. В нецепном процессе происходит присоединение некоторых алкилгалогенидов RX к $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$. (примеры: радикал – метил или этил, галоген – йод; радикал – бензил, галоген – бром).

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

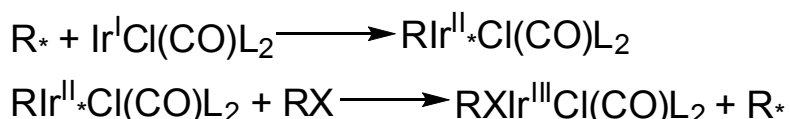


Ключевая стадия – одноэлектронный перенос с металла на σ^* -орбиталь RX . Далее галогенид-ион переходит к металлу, вторым продуктом реакции является углеводородный радикал. Образовавшаяся пара радикалов находится в клетке растворителя, поэтому достаточно быстро рекомбинирует. При взаимодействии NiL_3 с арилгалогенидами удается зафиксировать интермедиат реакции $NiXL_3$, это стабильный комплекс, реакция присоединения дальше не идет, образовавшийся в ходе реакции арильный радикал $Ar\cdot$ отбирает протон у растворителя и образует стабильный углеводород ArH .

Факторы, определяющие скорость реакции:

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

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



Наиболее характерные особенности цепного радикального окислительного присоединения состоят в том, что во-первых, алкильный радикал всегда теряет стереохимическую конфигурацию при α -углероде; это

связано с тем, что центральный атом радикала $RR'R''C\cdot$ находится в sp^2 -гибридизации. Во-вторых, скорость цепного процесса понижается в присутствии ингибиторов радикальных реакций.

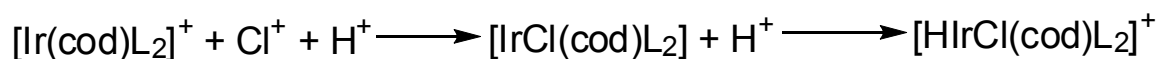
Основные сложности исследования механизма радикального присоединения заключаются в воспроизводимости результатов, поскольку небольшие изменения в структуре субстрата и/или комплекса, незначительные примеси в реагентах или в растворителе могут запустить ряд параллельных побочных процессов.

Ионный механизм.

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



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



Скорость реакции описывается уравнением второго порядка: $W = k \times [complex] \times [I]$, здесь I – ион: либо протон, либо галогенид-ион. Предполагается, что лимитирующей стадией в каждом из двух возможных вариантов является первоначальное присоединение.

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

Восстановительное отщепление.

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

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

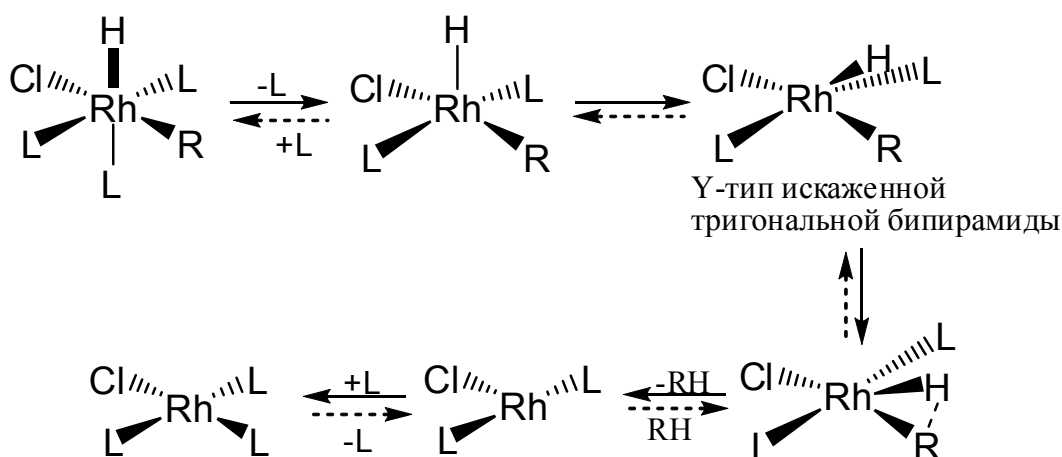
а) восстановительное отщепление в октаэдрических комплексах.

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

Пример: известно очень мало стабильных комплексов с *цис-*расположением гидридного лиганда и алкильной группы, так как

термодинамически предпочтительно отщепление алкана, а комплекс мер-
 $[Ir(H)(Me)Cl(PMe_3)_3]$ с *цис*-расположением гидрида и метильной группы
 выдерживает нагревание до $100^\circ C$. Родиевый аналог этого комплекса с более
 слабой связью $M-PMe_3$ подвергается восстановительному отщеплению при
 $30^\circ C$.

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

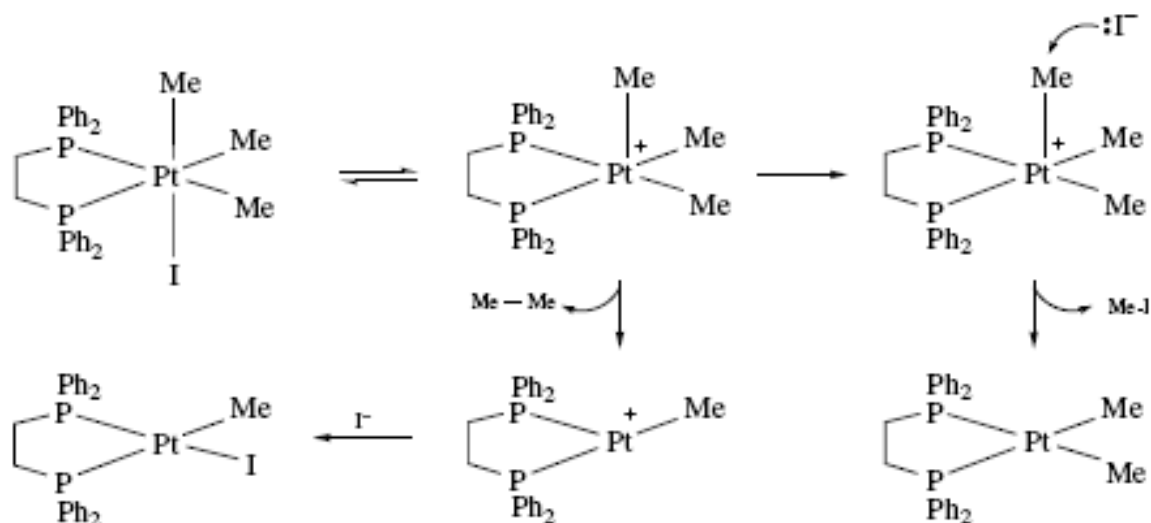


Справедливость предложенного механизма подтверждается тем, что
 комплекс $RhCl(PPh_3)_2$, образующийся из $RhCl(PPh_3)_3$ после потери молекулы
 трифенилфосфина, присоединяет кислород в 10000 раз быстрее, чем
 последний.

Впрочем, отщепляться могут не только алканы., но в ряде случаев и
 другие молекулы. Процесс отщепления арилгалогенидов из октаэдрических

комплексов похож на окислительное присоединение по S_{N^2} механизму, но протекающее в обратном направлении.

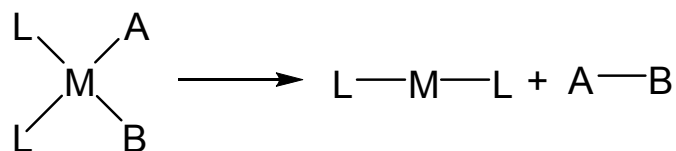
На первой стадии комплекс теряет галогенид-ион, который далее атакует алкильный радикал в транс-положении к координационной вакансии металла, происходит нуклеофильное замещение металлокомплекса, являющегося хорошей уходящей группой. Если концентрация галогенид иона невелика, а у металла два алкильных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



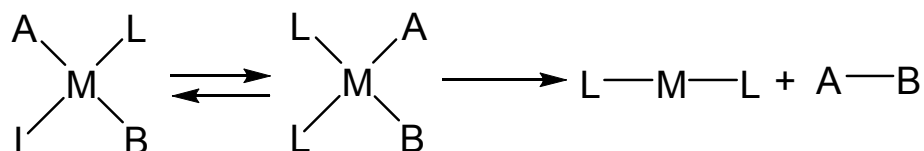
б) восстановительное отщепление в других комплексах.

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

- 1) *Диссоциативный.* Комплекс с общей формулой $MRXL_2$ теряет один из лигандов L , образуя трехкоординированную частицу $MRXL$, от которой отщепляется молекула RX . Такой механизм характерен для комплексов PdR_2L_2 и некоторых комплексов $Au(III)$.
- 2) *Недиссоциативный.* В некоторых случаях восстановительное отщепление может протекать в четырехкоординированных комплексах, но только с цис-расположением уходящих групп,



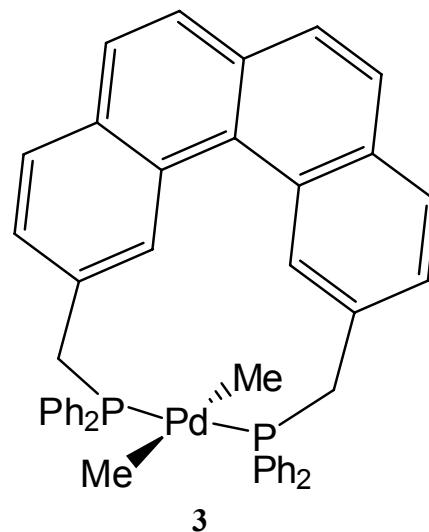
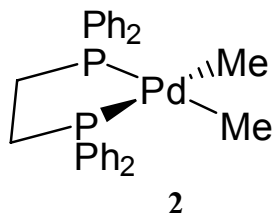
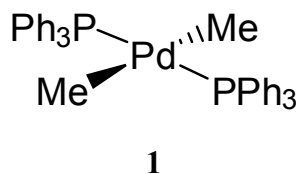
Если уходящие группы находятся в транс-положении друг к другу то для реализации отщепления необходима предварительная изомеризация комплекса из транс- в цис-форму:



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

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

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



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

Пример: В *цис*- $Pd(Et)_2(PPh_3)_2$ протекает восстановительное отщепление с образованием бутана, а в *транс*-изомере этого комплекса радикалы удалены друг от друга, бутан не может отщепиться, протекает β -элиминирование с образованием этилена и этана.

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

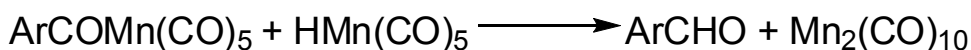
Пример: от *циклопентадиенилдиметилкобальта(I)* этан не отщепляется, но после связывания с металлом карбонильного лиганда может протекать его внедрение по связи металл-метил с образованием ацильного фрагмента, впоследствии может протекать отщепление ацетона:



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

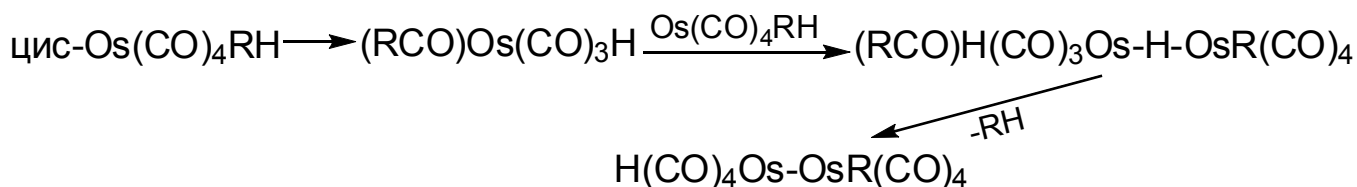
Биядерное восстановительное отщепление.

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



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

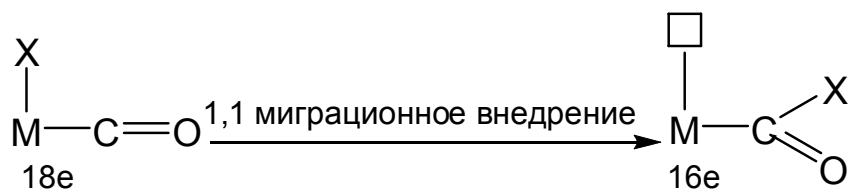
Пример: в комплексе $\text{Os(CO)}_4\text{RH}$ не происходит восстановительное отщепление, так как в этом случае образуется нестабильная частица Os(CO)_4 , а осмий как элемент восьмой группы предпочитает сохранять пятикоординированное окружение. В реальности отщепление протекает следующим образом: на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



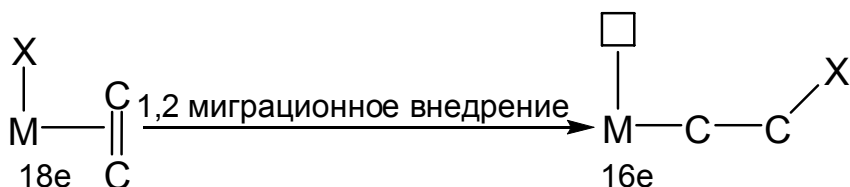
Внедрение и элиминирование.

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

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

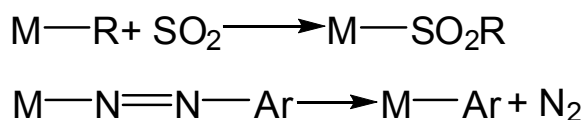


2) 1,2-внедрение – металл и лиганд X присоединяются к смежным атомам лиганда A=B. **Пример:**



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

Необходимо помнить, что реакции внедрения обратимы с реакцией элиминирования, но для большинства лигандов наблюдается только одно направление реакции, наиболее термодинамически выгодное. **Пример односторонних реакций:**



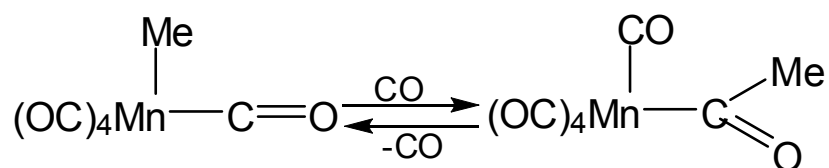
Особенности реакций внедрения и элиминирования:

В ходе реакции один одноэлектронный и один двухэлектронный лиганд превращаются в один одноэлектронный лиганд, у атома металла появляется координационная вакансия, которую может заполнить двухэлектронный лиганд. В этом случае продукт внедрения фиксируется (химическая ловушка), и обратный процесс становится невозможен. Соответственно процесс элиминирования требует как наличия координационной вакансии, так и недогруженности валентного слоя металла, поэтому 18 электронные комплексы подвергаются элиминированию лишь после предварительной диссоциации лиганда.

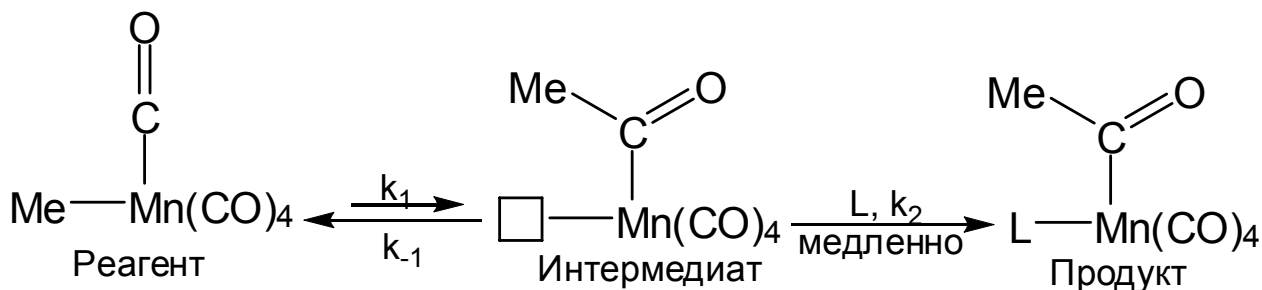
Внедрение требует цис-расположение одно- и двухэлектронных лигандов, а при элиминировании из одного одноэлектронного лиганда образуются одно- и двухэлектронный лиганд, цис-расположенные по отношению друг к другу. И в реакции внедрения, и в реакции элиминирования степень окисления металлов не меняется.

Реакции внедрения с участием CO.

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



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



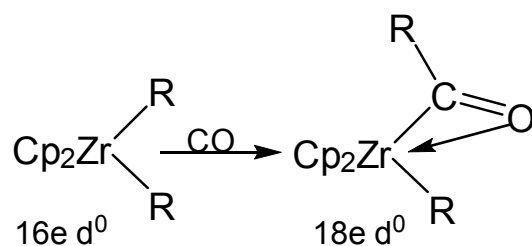
Кинетика реакции описывается уравнением:

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

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

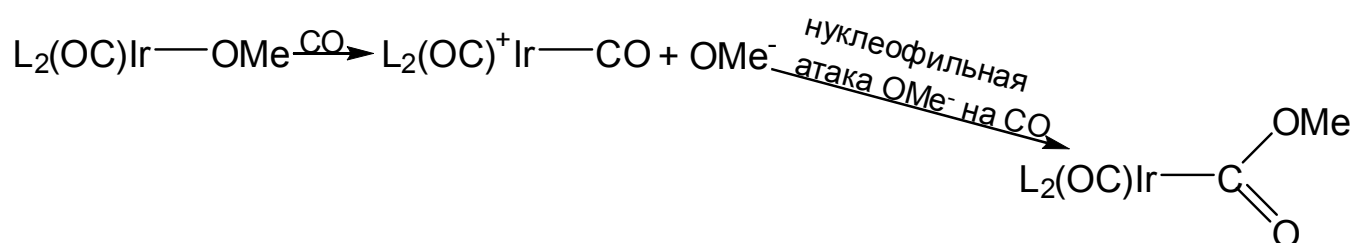
Факторы, влияющие на скорость реакции внедрения.

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



Кажущееся внедрение.

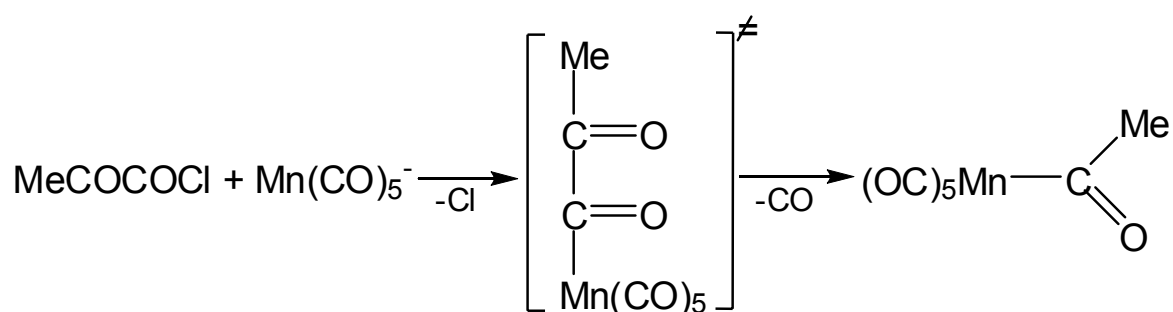
Алкоголяты металлов конца переходного ряда нестабильны¹, поэтому комплекс диссоциирует на ион алкоксила и катионный комплекс металла, в котором есть координационная вакансия для двухэлектронного лиганда. Эту вакансию занимает карбонильный лиганд. Положительный заряд металла активирует углерод карбонила к нуклеофильной атаке алкоксильной группой:



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

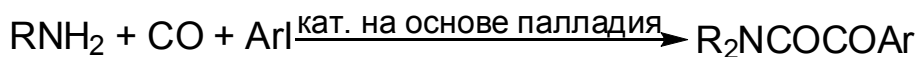
Двойное внедрение.

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

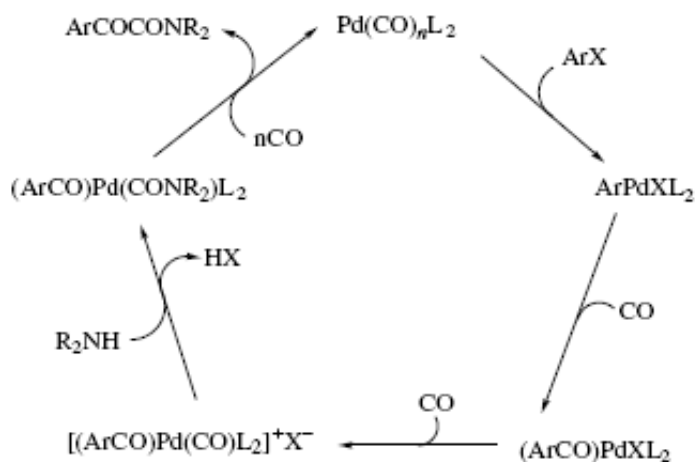


¹ Алкоксильная группа, являющаяся хорошим π-донором, связана с π-донорным металлом, лиганд не способствует оттоку электронной плотности с металла, а наоборот повышает электронную плотность на нем, что приводит к дестабилизации комплекса.

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



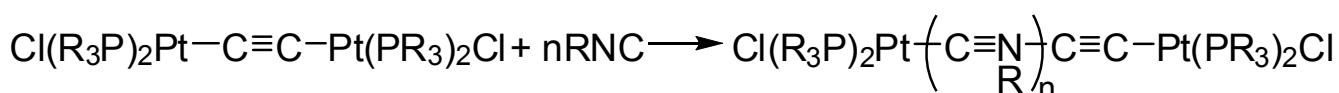
На самом деле реакция протекает по иному механизму: на первой стадии процесса происходит окислительное присоединение арилгалогенида, на следующей стадии карбонильный лиганд внедряется по связи палладий-арил с образованием фрагмента ArCO, далее к металлу присоединяются еще одна молекула CO, а к ней –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



Реакции внедрения с участием изонитрилов.

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

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



Внедрение с участием алкенов и алкинов.

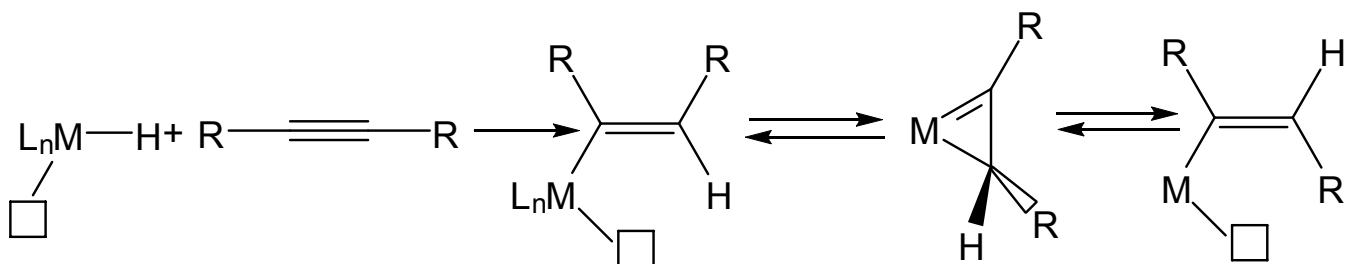
Внедрение с участием алкенов и алкинов представляет собой очень важный процесс, так как является ключевой стадией многих каталитических реакций. Как η^2 -лиганды, алкены дают продукты 1,2-внедрения. Зачастую эта реакция обратна β -элиминированию.

Реакции внедрения протекают в две стадии: на первой стадии получают агостические комплексы, в некоторых случаях реакция останавливается на этой стадии, классические продукты 1,2-внедрения получают на следующей стадии:



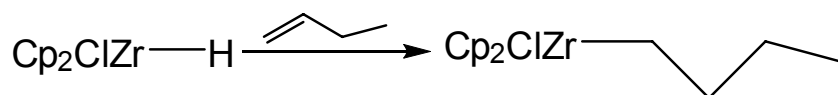
Положение равновесия реакций внедрения и элиминирования определяется термодинамикой каждой конкретной системы и зависит от свойств заместителей при двойной связи алкена. Для простых алкенов, таких как этилен, равновесие сильно сдвинуто влево, для алкенов с электроноакцепторными заместителями (F, Cl)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

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

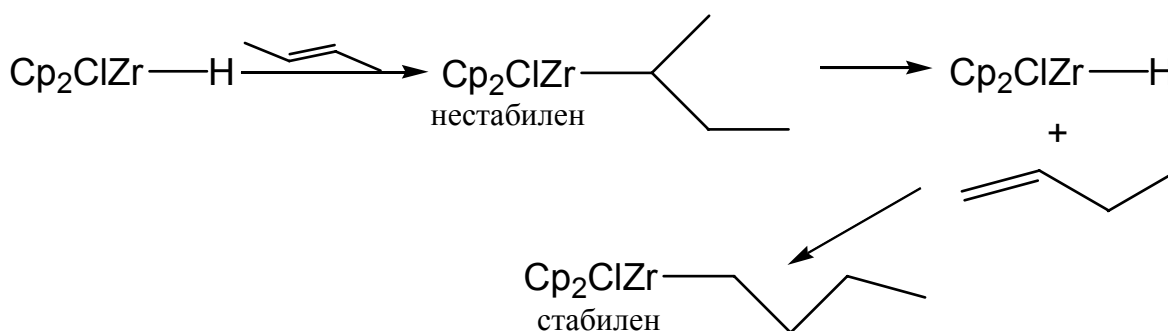


За счет перегруппировки можно также получить продукты *anti*-присоединения различных веществ общей формулой X–H (X = I, R₃Si) в тройную связь алкинов.

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



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

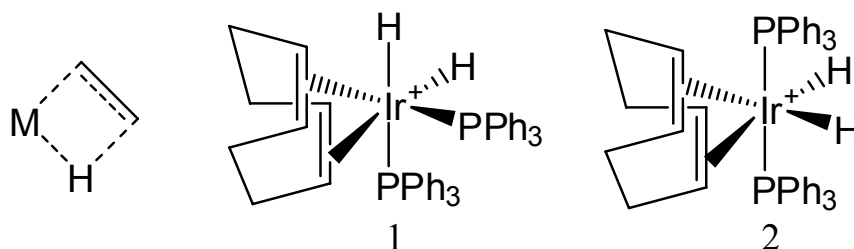


Факторы, влияющие на скорость реакции:

- Переходное состояние, как для реакции внедрения, так и для обратной ей реакции элиминирования, требует, чтобы система M–C–C–H располагалась в одной плоскости. Если один из четырех

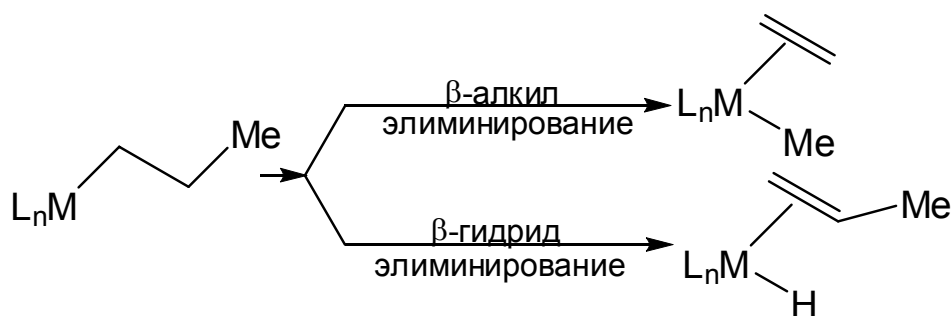
атомов выводится из общей плоскости, то скорость реакции резко понижается.

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

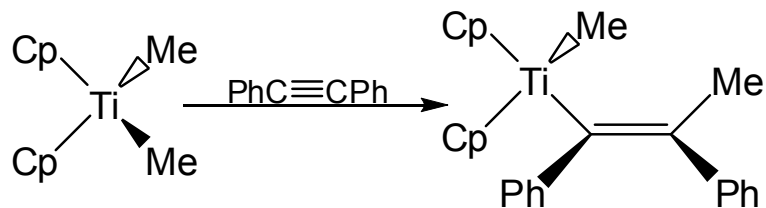


Конкуренция внедрения в связь M–H с внедрением в связь M–R.

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



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



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

Чередующееся внедрение CO и алкена.

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

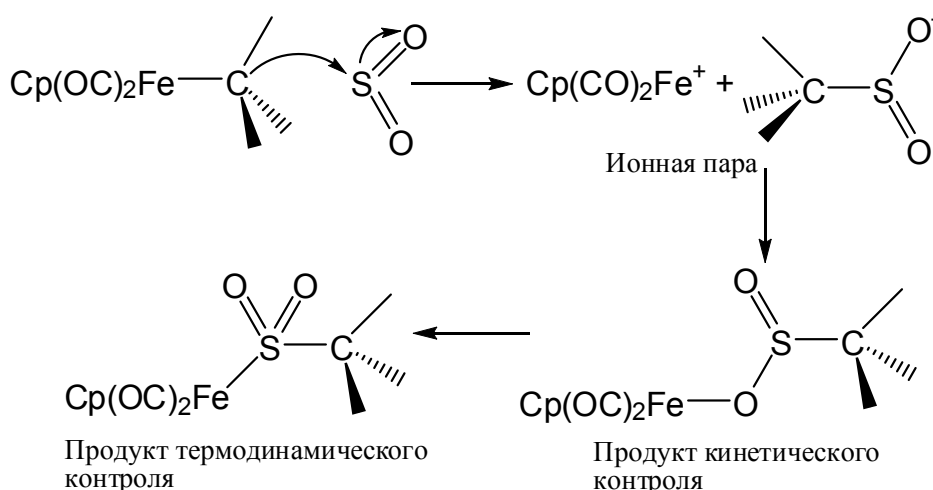


Реакция примечательна тем, что это превосходный пример чередующегося внедрения алкена и монооксида углерода. Двойное внедрение карбонила невозможно по термодинамическим причинам, а двойное внедрение алкена очень редко вследствие высокого сродства катализатора к карбонилу, а, следовательно, очень низкой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

Другие типы внедрения.

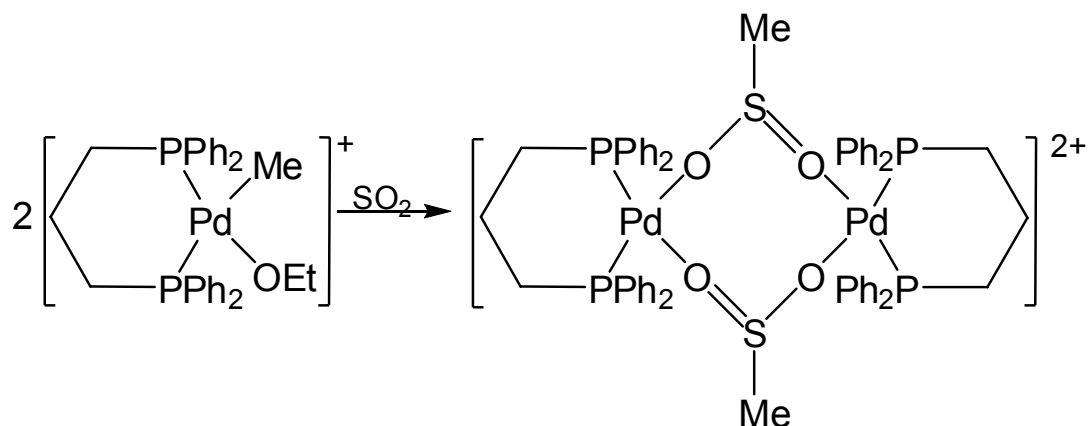
Выше упоминалось, что диоксид серы – единственный пример, когда один и тот же лиганд способен образовывать продукты 1,1 и 1,2-присоединения. Рассмотрим более подробно механизм его внедрения в связь металл-лиганд.

Диоксид серы – сильный электрофил с вакантной орбиталью на атоме серы, поэтому он может атаковать даже комплексы металлов с заполненным валентным слоем. Было установлено, что на первой стадии происходит электрофильная атака SO_2 на α -атом углерода алкила, связанного с металлом. Атака совершается со стороны, противоположной оси связи $\text{M}-\text{C}$, образуется ион алкилсульфоната (RSO_2^-), естественно при этом происходит обращение стереохимии α -атома углерода алкила. Отрицательный заряд получившегося аниона локализован на атоме кислорода, поэтому кинетический продукт рекомбинации ионов представляет собой O-сульфинатный комплекс. Продуктом термодинамического контроля будет S-сульфинатный комплекс, так как, в основном, переходные металлы относятся к мягким элементам, а сера гораздо мягче кислорода. O- Продукт образуется в результате 1,2-, а S- продукт – 1,1-внедрения:

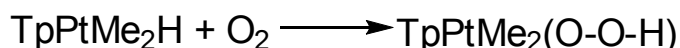


Скорость реакции закономерно падает по мере увеличения стерической загруженности алкила, или в том случае, когда заместители увеличивают электронную плотность на α -атоме углерода алкила. Реакция с хиральным комплексом (хирален атом металла или β -углерод алкила) показала, что «перекрестных» продуктов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

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



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



Элиминирование.

β-Элиминирование.

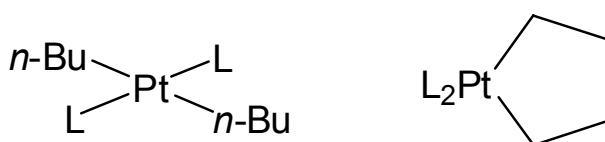
Процесс элиминирования можно рассматривать как реакцию, обратную внедрению алкена в связь М–Н. Как уже отмечалось выше, для осуществления процесса элиминирования необходимо наличие двухэлектронной вакансии на металле и планарное расположение фрагмента М–С–С–Н. Интересным является то обстоятельство, что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

Факторы, влияющие на скорость и направление процесса:

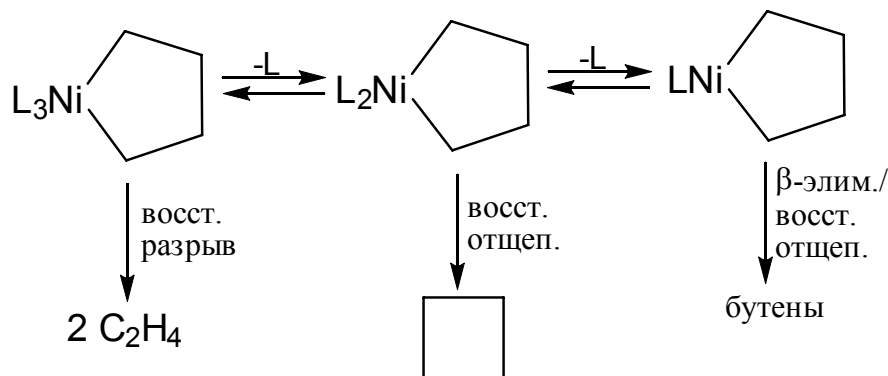
- Из 18 электронных комплексов металлов на предварительной стадии уходит один из лигандов, поэтому добавление в

реакционную смесь избытка свободного лиганда замедляет реакцию, вследствие блокирования координационной вакансии на металле. Определить, является ли диссоциация лиганда скоростью лимитирующей стадией можно с помощью первичного изотопного эффекта.

- В комплексах металлов с 16 электронами координационная вакансия, как правило, легкодоступна, за исключением комплексов Pd(II) и особенно Pt(II), стремящихся избежать 18-электронного состояния. Так было обнаружено, что транс $[\text{PdL}_2\text{Et}_2]$, где L – третичный фосфин, подвергается β -элиминированию через 18 электронное переходное состояние, но для плоскоквадратных платиновых комплексов общей формулой $[\text{PtL}_2\text{Bu}_2]$, в которых у платины на d -подуровне восемь электронов, для β -элиминирования требуется предварительная диссоциация. Если алкил связан с металлом с двух концов (металлоцикл), то скорость β -элиминирования будет в 10000 раз ниже, чем скорость β -элиминирования такого же лиганда, но связанного с атомом металла через один углерод:



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



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

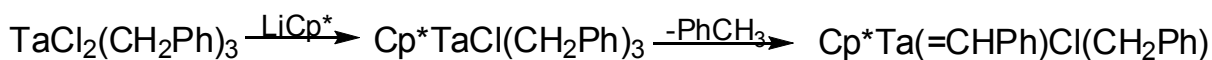
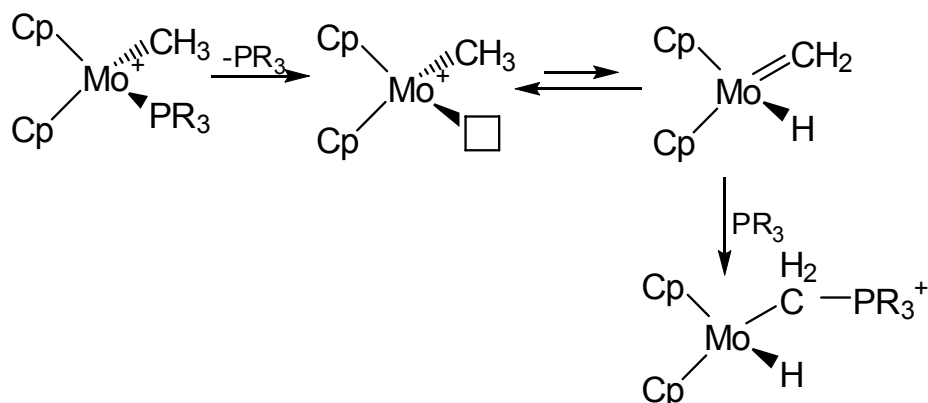
Другие типы элиминирования.

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

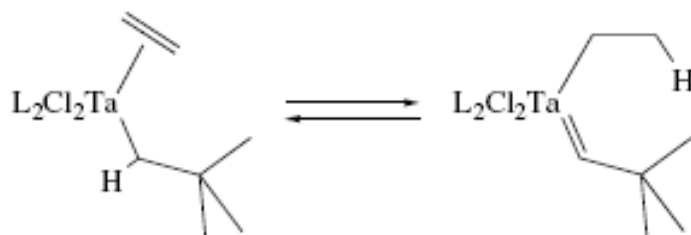
Простейший случай – метильная группа, в этом лиганде нет β-углерода с атомами водорода. Метильная группа может претерпевать только α-элиминирование с образованием метиленидгидридного комплекса. Отличие этих процессов в том, что продукт β-элиминирования – алкен, стабильная молекула, способная диссоциировать из координационной сферы, а метиленид – продукт α-элиминирования – очень нестабилен в свободном состоянии и не способен к диссоциации, кроме того метиленидгидридные комплексы также очень неустойчивы, поэтому зачастую они являются высоко реакционноспособными интермедиями, но не конечными продуктами реакций.

Изучение процесса α-элиминирования заместителей у атомов молибдена и тантала показало, что скорость α-элиминирования может быть в 10⁶ раз выше скорости β-элиминирования. В некоторых случаях координационно-ненасыщенные метильные комплексы, по-видимому, находятся в равновесии

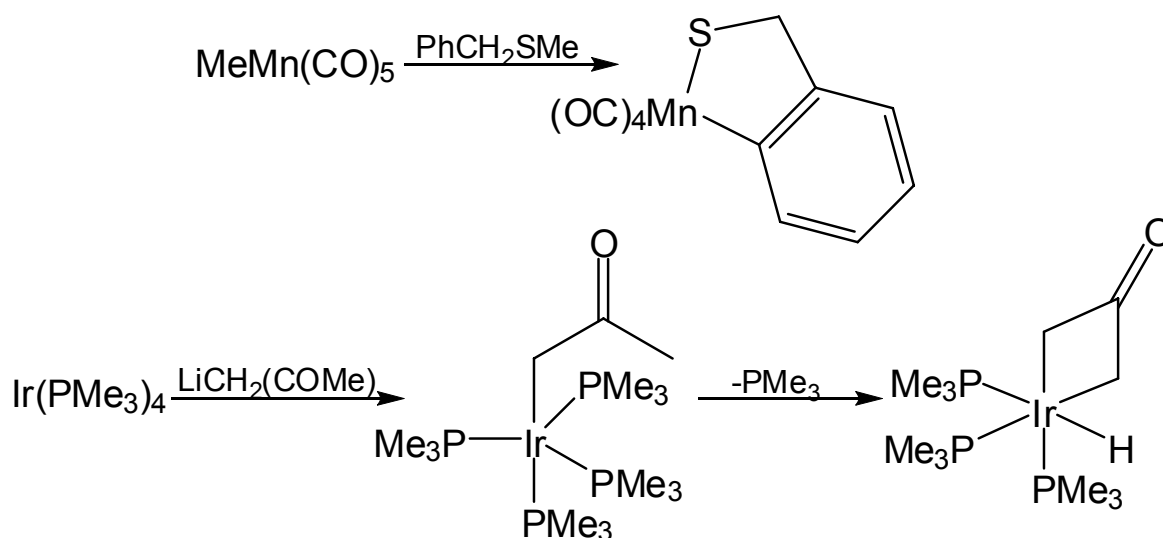
с метиленидными комплексами, которые иногда “попадают” в химические ловушки:



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



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



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

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

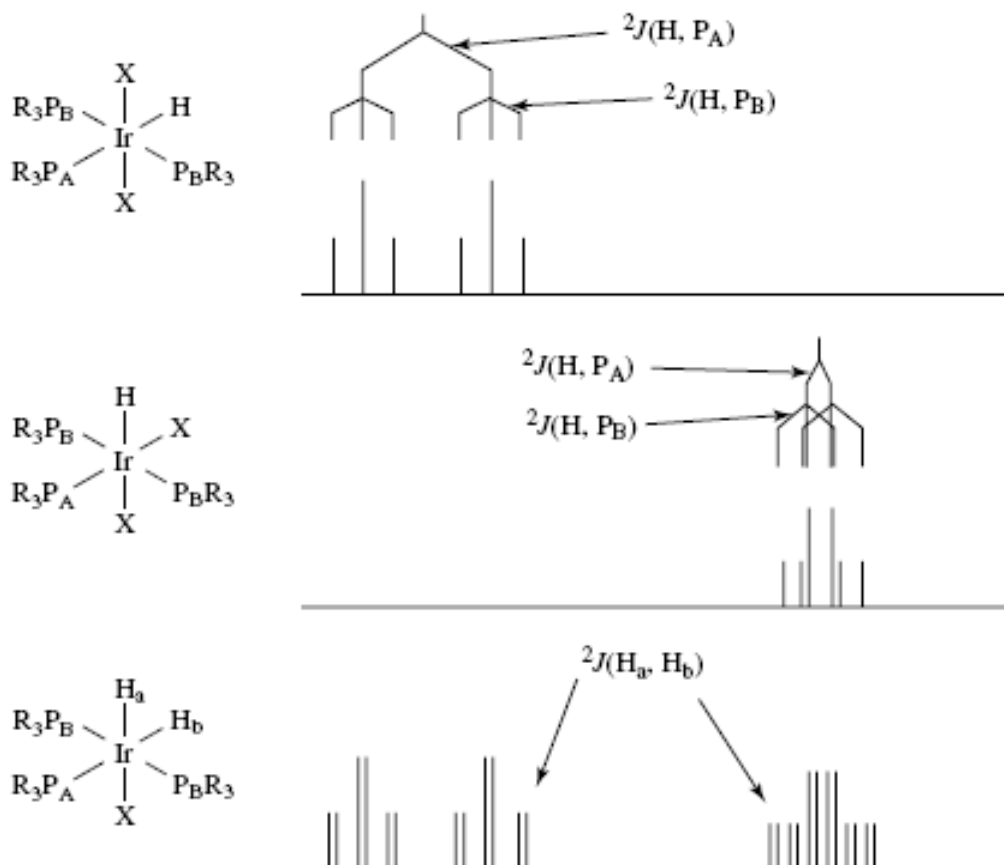
Глава 4. Физические методы исследования металлоорганических соединений.

¹H ЯМР спектроскопия.

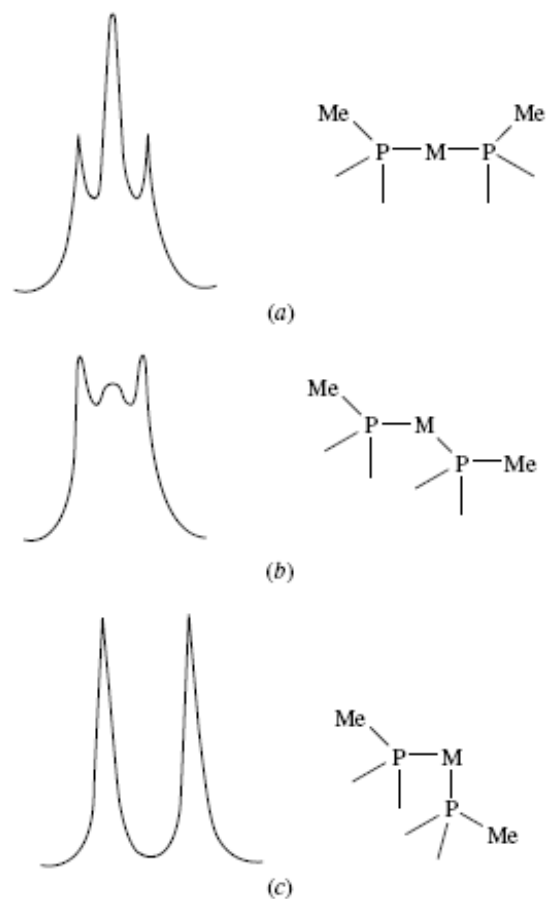
Как и для органических, для определения структуры металлоорганических соединений доступен набор самых разнообразных спектроскопических методов. Спектроскопия ¹H ЯМР оказывается, пожалуй наиболее удобной для изучения гидридов переходных металлов, в которых гидридный водород резонирует в практически пустой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

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

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



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



Химические сдвиги

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

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

химических сдвигов приближаются к величинам, характерным для свободных олефинов.

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

^{31}P ЯМР спектроскопия.

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

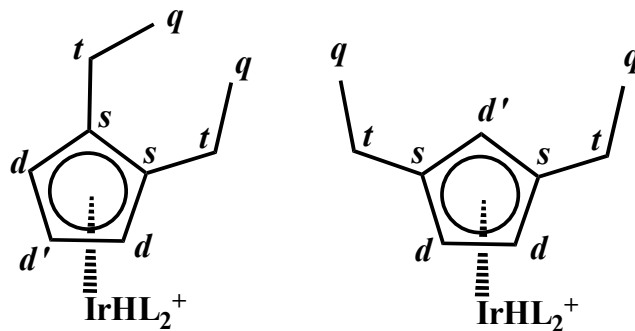
Обычно различные типы фосфорсодержащих лигандов демонстрируют серьезные различия в значениях химических сдвигов, что позволяет, например, легко отличить фосфиты от фосфинов. Свободный и координированный с металлом фосфорсодержащие лиганды также обычно

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

^{13}C ЯМР спектроскопия.

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

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



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

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

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

ИК спектроскопия.

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

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

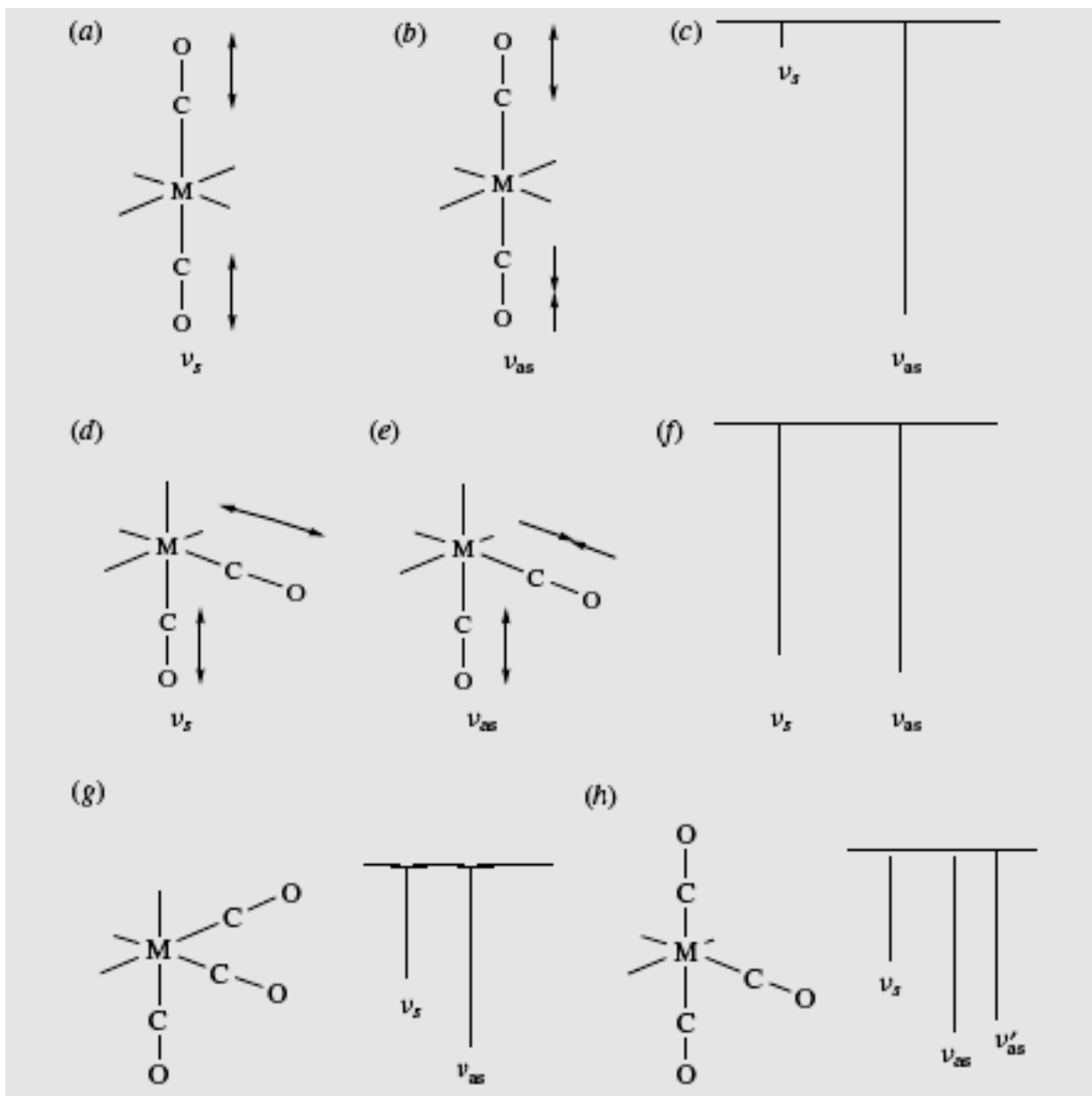


Рисунок 1: Число и относительная интенсивность колебаний $C=O$ в ди- и трикарбонильных комплексах.

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

Простейшим примером являются октаэдрические дикарбонильные комплексы, которые могут обладать *цис*- или *транс*-конфигурацией. Если карбонильные лиганды в *транс*-положении друг к другу могут испытывать колебания в фазе, в том случае, если максимальное удлинение связей CO

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

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

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

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

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

Рекомендуемая литература

Основная:

1. Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина Химия координационных соединений. М: "Издательский центр «Академия»". 2007. 352 с.
2. Robert H. Crabtree *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals*. Wiley-Interscience. 2005. 546 с.
3. У.М. Джемилев, Н.Р.Поподько, Е.В.Козлова Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Ациклические соединения. М.: Химия. 1999, 648 с.
4. C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, Edinburgh, 2005, Chaps. 19–20.
5. Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке *Металлорганическая химия переходных металлов. Часть 1*. М. Мир, 1989, 505 с.
6. Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ *Координация и катализ*. М.:Мир. 1980.
7. М. Хербергольд π -Комплексы металлов М. Мир, 1975, 449 с.
8. Методы элементарорганической химии. Типы металлорганических соединений переходных металлов. Книга первая (под ред. А.Н. Несмеянова) М.: Наука, 1975, с. 217.

Дополнительная:

1. G. Frenking *J. of Organomet. Chem.* 2001. V. 635 P. 9–23
2. G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ - Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, 2001
3. R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 789, 1993.
4. A. J. Ashe, H. Yang, X. D. Fang, and J. W. Kampf, *Organometallics* **21**, 4578, 2002
5. S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Chem. Soc. Revs.* **12**, 265, 1958
6. M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **500**, 127, 1995

7. C. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1**, 337, 1972.
8. G. Frenking and N. Frohlich *Chem. Rev.* **100**, 717, 2000.
9. H. Le Bozec, D. Touchard, and P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **29**, 163, 1989
10. C. M. Thomas and G. Suss-Fink, *Coord. Chem. Revs.* **243**, 125, 2003
11. S. Q. Niu and M. B. Hall, *Chem. Rev.* **100**, 353, 2000.