

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ

Катализ комплексами металлов позволяет проводить органические реакции с высокой скоростью и селективностью, а также осуществлять новые реакции, трудно реализуемые другими методами. Поэтому он широко используется в основном и нефтехимическом синтезе:

- гидроформилирование,
- гидрокарбоксилирование,
- димеризация, олигомеризация и полимеризация,
- диспропорционирование (метатезис),
- окисление,
- синтезы на основе CO и H₂ и др.

1881. Кучеров М.Г. Гидратация ацетилена на гомогенном ртутьсодержащем Кат.

1938. Получение альдегидов из олефинов и синтез газа (CO + H₂), Кат. на основе Co. (Гидроформилирование).

1954. К. Циглер. Полимеризация этилена на TiCl₃ – Al(C₂H₅)₂Cl Кат. Процесс идет при комн. температуре и атм. давлении!!!

1960. Внедрен в производство «Вакер-процесс» - окисление этилена в присутствии PdCl₂ – CuCl₂ – HCl.

1971. Получение уксусной кислоты из метанола и CO на Rh-содержащем Кат.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Координационными соединениями (металлокомплексами) называют соединения, состоящие из атомов, ионов или молекул, способные к самостоятельному существованию в реакционной системе и образующиеся за счет координации нейтральных или заряженных *лигандов* с центральным атомом или ионом. Центральный атом или ион называется *комплексообразователем*, а окружающие его частицы - *лигандами*.

Комплексообразователь (обычно акцептор) и лиганды (обычно доноры электронов) взаимодействуют с образованием **донорно-акцепторной (координационной) связи**.

Лиганды, связанные с центральным атомом или ионом, образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексного соединения, которая может иметь заряд. Ионы, компенсирующие этот заряд, образуют **внешнюю сферу** комплексного соединения.

Например, калий тетрахлоропалладат(II) - $K_2[PdCl_4]$: внутренняя сфера (принято представлять в квадратных скобках) состоит из четырех хлорид-ионов и центрального иона палладия(II); во внешней сфере находятся катионы калия, компенсирующие отрицательный заряд внутренней сферы.

Число лигандов, окружающих центральный атом, называют **координационным числом (КЧ)**. Оно определяется электронной конфигурацией центрального атома, а также электронными и стерическими свойствами лигандов.

В зависимости от электронной конфигурации металлы условно делятся на три группы:

1. Металлы с конфигурацией инертного газа ns^2np^6 (n – номер периода): ионы щелочных и щелочноземельных металлов, лантаноиды и актиноиды в степени окисления +3, переходные металлы IV - VIII групп в высших степенях окисления: Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mo(VI), Mn(VII), Re(VII), Os(VIII), Ru(VIII).

Образуют наиболее прочные комплексы с кислород- и фторсодержащими лигандами.

2. Металлы с конфигурацией псевдоинертного газа, т. е. $(n-1)d^{10}$, где $n = 4, 5, 6$, например, Ag(I), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II). Наиболее склонны к комплексообразованию с азотсодержащими лигандами.

3. Переходные металлы с частично заполненными d -орбиталями, т. е. с электронной конфигурацией $(n-1)d^{1-9}$, например, Ti(III), V(II), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II). Они образуют комплексы как с O- и N-содержащими лигандами, так и с лигандами, содержащими S, P и др. элементы.

Формальная степень окисления комплексообразователя определяется алгебраическим сложением заряда комплексного иона и зарядов лигандов. Степень окисления металла в комплексах может быть:

положительной $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ - Pd^{+2} , $[\text{Pt}(\text{H})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ - Pt^{+2} , $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]^{3+}$ - W^{+3} ;

равняться нулю: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - Ni^0 , $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ - Cr^0 , $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{4-}$ - Pd^0 ;

формально отрицательной: $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ - Fe^{-2} .

Комплексообразователь может образовывать координационную сферу различной конфигурации и характеризоваться несколькими координационными числами. Исходя из электронной конфигурации валентного уровня атома металла различают наиболее характерные (предпочтительные) КЧ:

Электронная конфигурация	Наиболее характерное координационное число	Комплексообразователь
d^6	6	Rh^{+3} , Co^{+3} , Pt^{+4} , Ru^{+2} , Mn^0 , Cr^0
d^8	5	Re^0 , Ru^0 , Os^0 , Co^{+2} , Rh^{+1} , Ir^{+1} , Pd^{+2} , Pt^{+2}
d^{10}	4	Pd^0 , Pt^0 , Ni^0

Так для конфигурации металла d^6 , которая реализуется у Mo^0 , Rh^{+3} , Ru^{+2} , наибольшее координационное число равно шести, например, в $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RhI}_3(\text{CO})_2\text{CH}_3$. Эти комплексы являются **координационно-насыщенными**.

Координационно-насыщенные комплексы всегда содержат 18 валентных электронов, что энергетически выгодно. Это утверждение известно как 18-электронное правило (иногда называемое правилом эффективного атомного номера).

Полное число **валентных электронов комплекса** равно сумме электронов, предоставляемых лигандами для формирования донорно-акцепторных связей с комплексообразователем, и числа валентных электронов центрального атома, соответствующего его формальной электронной конфигурации.

Например, $\text{Mo}(\text{CO})_6$: 6 лигандов CO предоставляют 12 электронов (по 2 каждый); центральный атом Mo^0 имеет электронную конфигурацию валентного уровня $4d^55s^1$, т. е. 6 электронов, поэтому общее число валентных электронов комплекса: $12 + 6 = 18$.

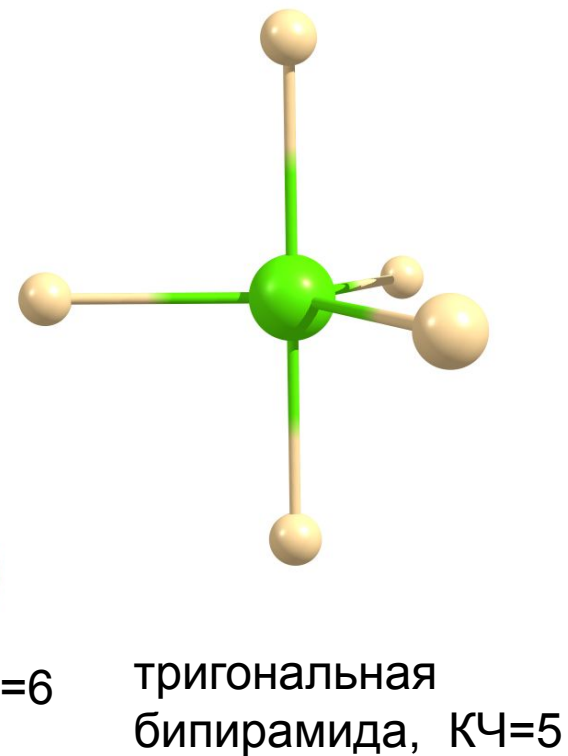
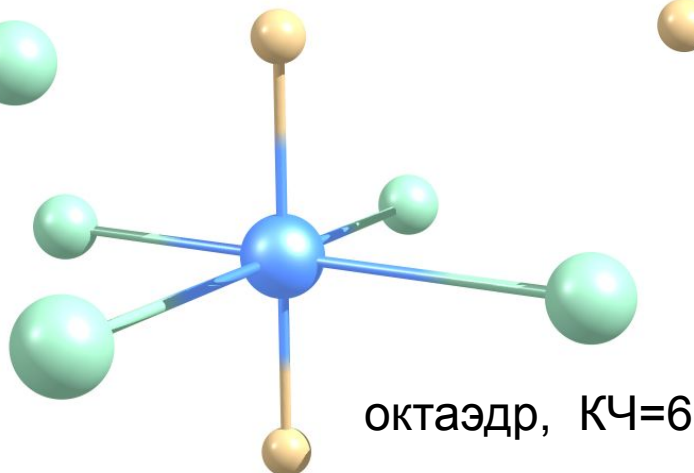
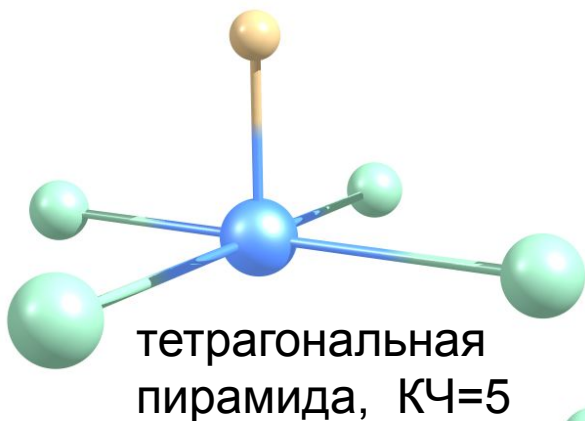
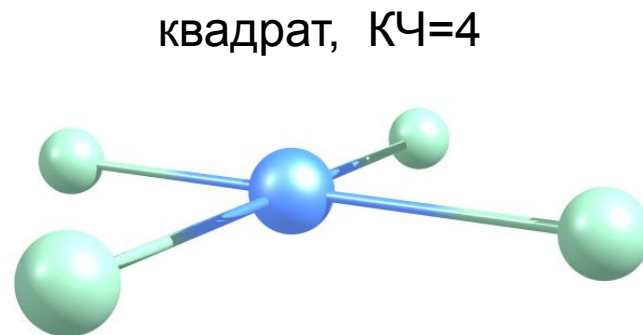
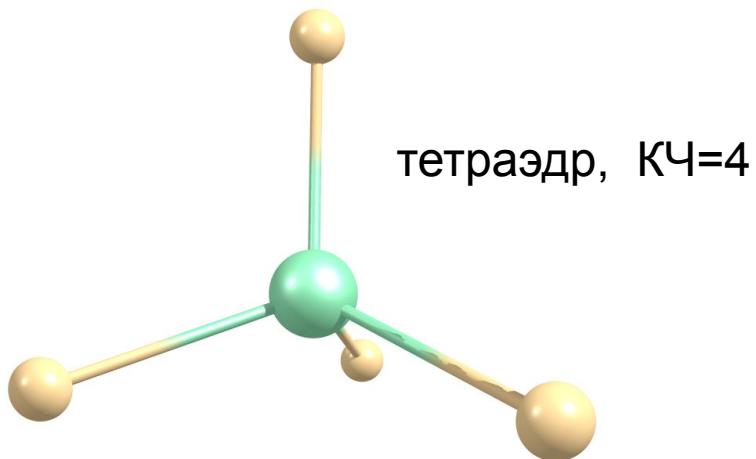
Во внутренней сфере **координационно-ненасыщенных комплексов** с 16 валентными электронами имеется одно **вакантное** координационное место, которое может быть занято молекулой растворителя. Например, в комплексе Уилкинсона $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ родий(I) имеет электронную конфигурацию $4d^85s^0$ и координационное число, равное 4, общее число валентных электронов равно 16 ($8 + 4 \cdot 2$), поэтому комплекс координационно ненасыщен.

Такие комплексные соединения являются высоко реакционноспособными и, как правило, проявляют выраженные каталитические свойства.

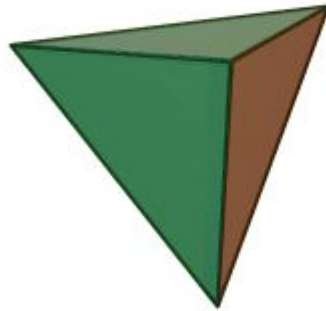
Электронная конфигурация и координационное число центрального атома, а также лигандное окружение определяют **геометрию** комплексного соединения.

Переходным металлам с КЧ=6 отвечают комплексы с **октаэдрической** конфигурацией, с КЧ=4 - с **плоско-квадратной** и **тетраэдрической** конфигурацией.

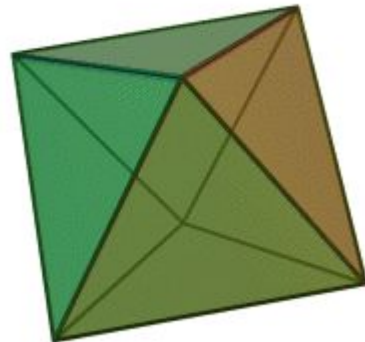
Пространственное расположение лигандов в комплексах переходных металлов



ТЕТРАЭДР



ОКТАЭДР

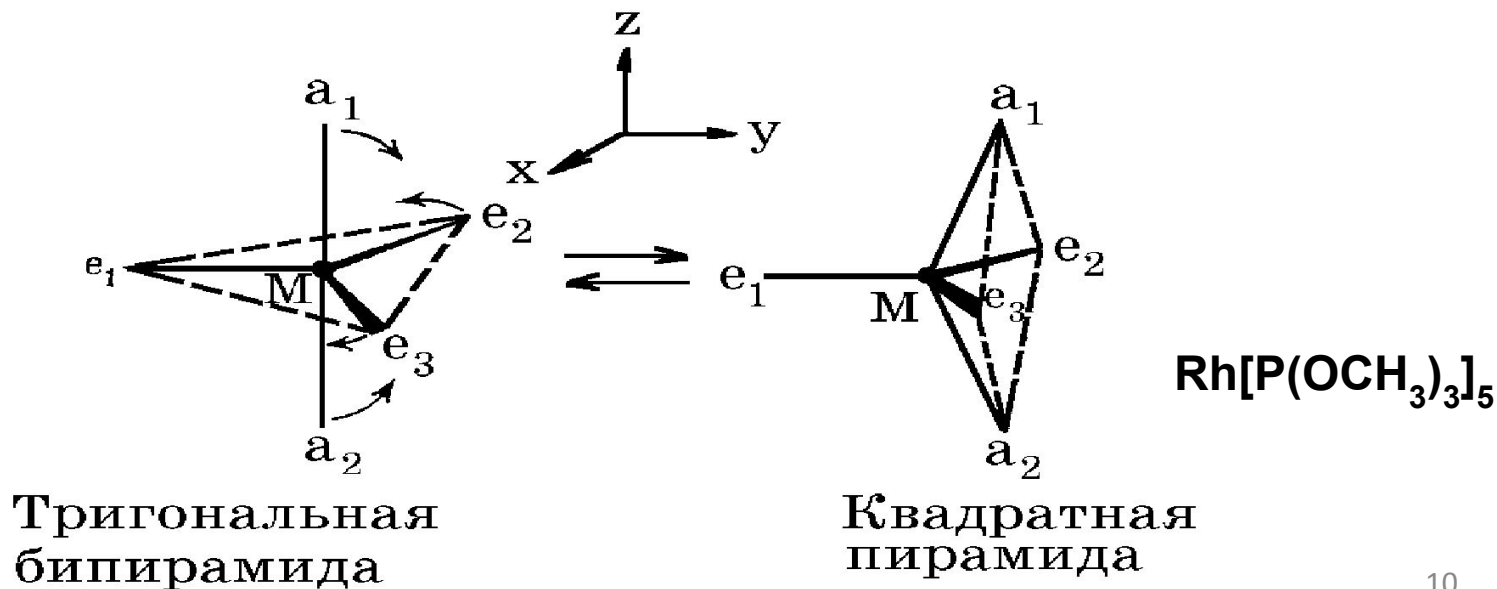


Плоско-квадратная конфигурация наиболее характерна для комплексов Pt(II), Pd(II), Au(III), Rh(I), Ir(I), тетраэдрическая - для Ni(II), Cu(II), Co(II), а октаэдрическая - для Cr(III), Co(III), Pt(IV), Rh(III), Ir(III).

Комплексы Ni(II) с КЧ=4 могут существовать в равновесии как в тетраэдрической, так и в плоско-квадратной форме.

Комплексы с КЧ=5 встречаются очень редко, например "18-электронный комплекс" карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Высшей симметрией пятикоординационных комплексов являются **тригональная бипирамида** и **квадратная пирамида**.

Пентакоординационные комплексы являются **стереохимически нежесткими**, так как относительно легко переходят из тригонально-пирамидальной в квадратно-пирамидальную конфигурацию и наоборот. Такие переходы получили название - **перегруппировка Берри**.



КООРДИНАЦИЯ ЛИГАНДОВ

Свойства металлокомплексов определяются природой комплексообразователя и окружающих его лигандов. Различают:

1. Координационные кислотосоединения; во внутренней сфере находятся только анионные остатки кислот: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.
2. Молекулярные координационные соединения: во внутренней сфере находятся только лиганды в молекулярной форме: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$.
3. Смешанные ацидомолекулярные координационные соединения:
 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

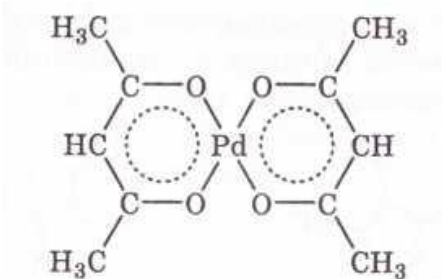
Важнейшими характеристиками лиганда являются природа и число (координационная емкость) донорных атомов, электронная конфигурация, основность, заряд и стерические свойства.

Координационная емкость или **дентатность** лиганда определяется числом донорных атомов, координационно-связанных с центральным атомом.

Различают **моно- и полидентатные лиганды**.

- *Монодентатный лиганд* занимает одно координационное место у центрального атома (NH_3 , PPh_3).

- **Полидентатные лиганды** координационно связаны с центральным атомом несколькими связями и образуют при этом одно или несколько колец. Комплексы, содержащие циклы, образованные полидентатным лигандом, называют **хелатными соединениями**, например, ацетилацетонат палладия(II):



Различают также

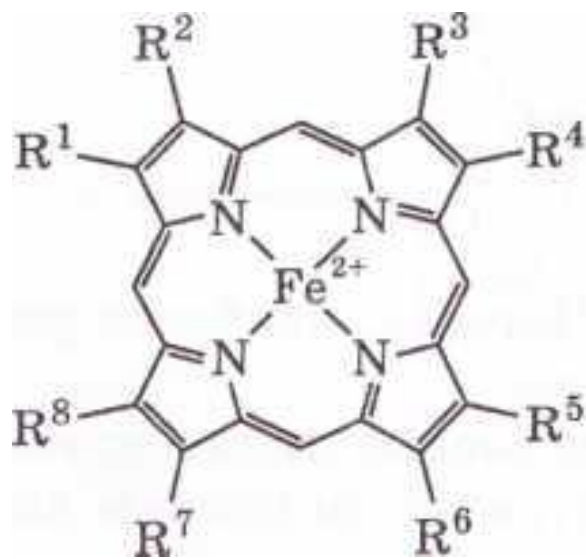
бидентатные лиганды: оксалатный ион $C_2O_4^{2-}$,
ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$;

тридентатный лиганд: диэтилентриамин $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ и т.д.

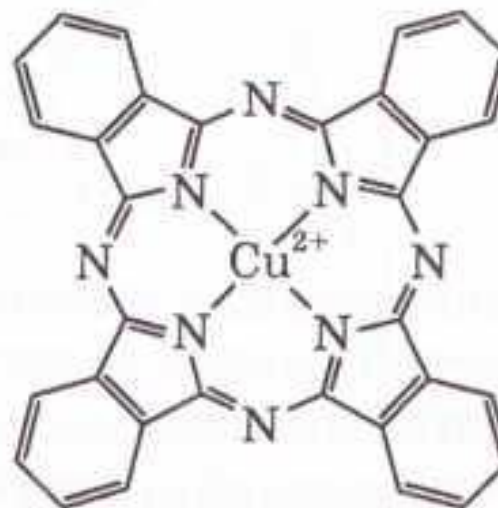
Амбидентатными лигандами называют такие лиганды, которые могут координироваться с центральным атомом двумя или более способами. Например, цианидный лиганд.



Известны комплексы с полиидентатными макроциклическими лигандами: порфиринами (1) и фталоцианином (2),



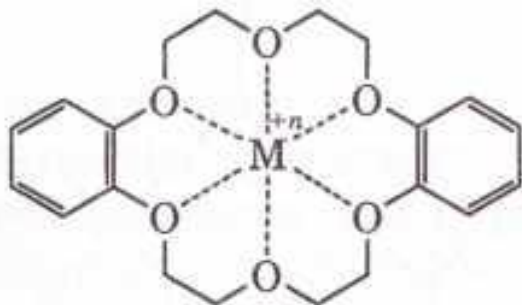
1



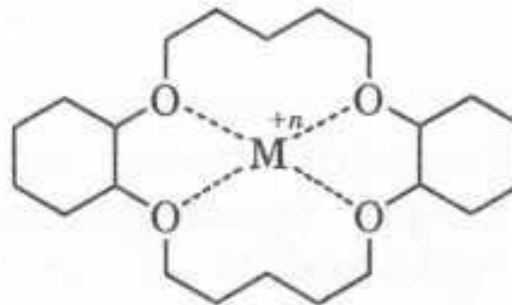
2

В катализе применяются природный фермент Р-450 (центральный атом Fe), и витамин B_{12} (центральный атом Co) как катализаторы ферментативного окисления органических веществ молекулярным кислородом.

Краун-соединения (краун-эфиры):



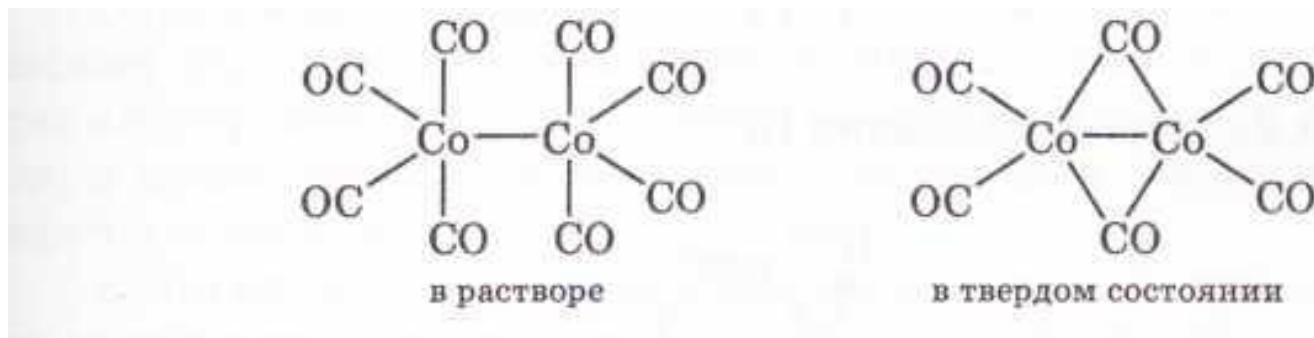
дибензо-18-краун-6



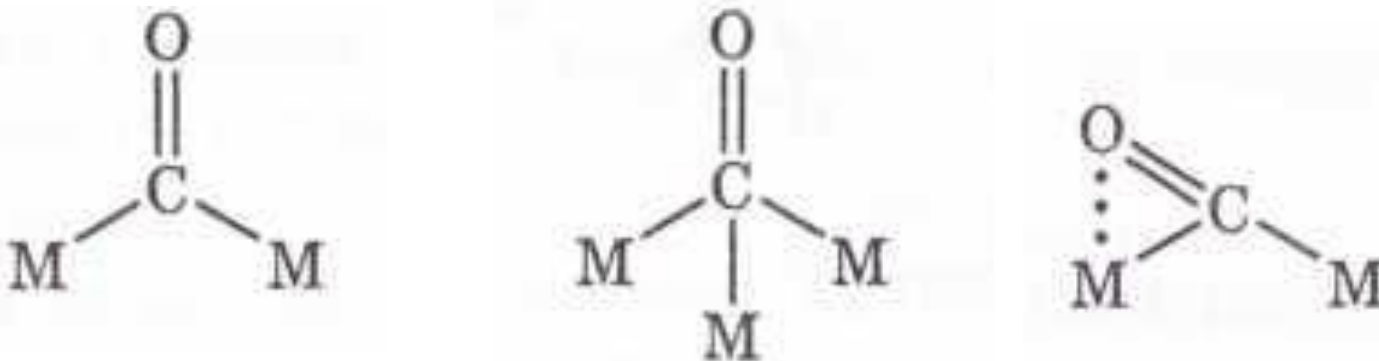
дициклогексил-14-краун-4

Первая цифра в названии указывает число атомов или связей в цикле, а вторая - число атомов кислорода. Наиболее устойчивые комплексы с краун-эфиром образуют катионы щелочных металлов. Широко применяются в катализе.

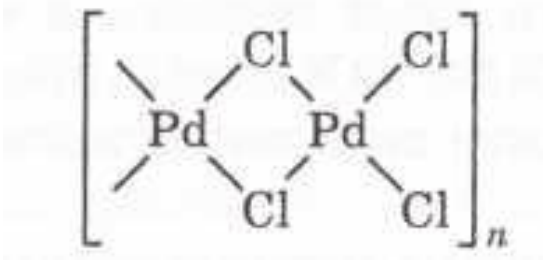
Координационные соединения могут быть в виде **однойдерных** и **многоядерных комплексов**, например, мостиковые комплексы, образованные молекулами или ионами, способными связываться с двумя или более атомами (ионами) металлов. Например, карбонил кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



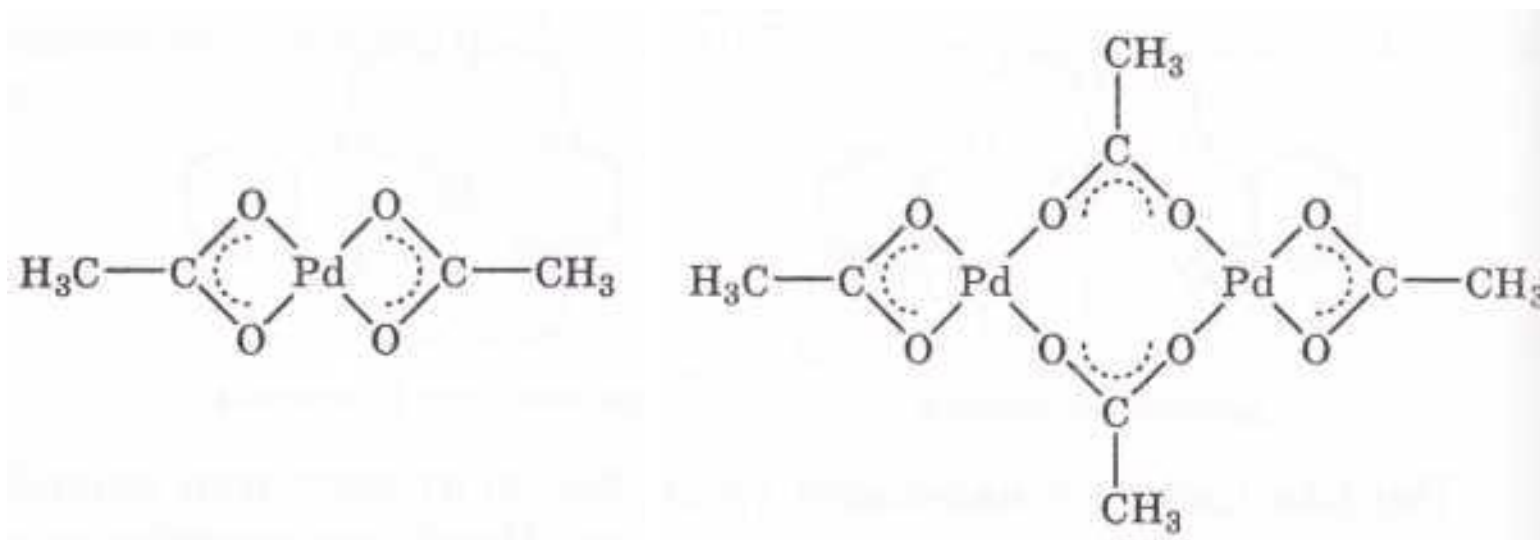
В карбонильных комплексах оксид углерода выступает как в качестве концевой лиганда ($\text{M}-\text{C}=\text{O}$), так и мостика, связывающего два или три атома металла:



Некоторые ацидолиганды также образуют мостиковые комплексы, как, например, галогенидный и карбоксильный ион:

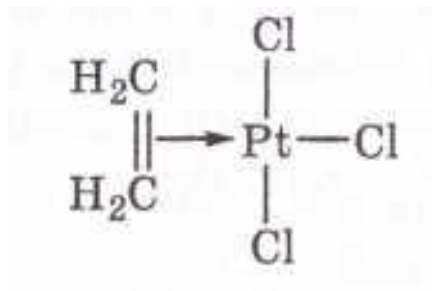


полимерный хлоридный комплекс палладия(II)

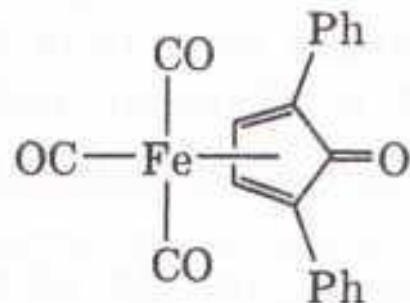


карбоксилатные комплексы палладия(II) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $\text{Pd}_2(\text{OAc})_4$.

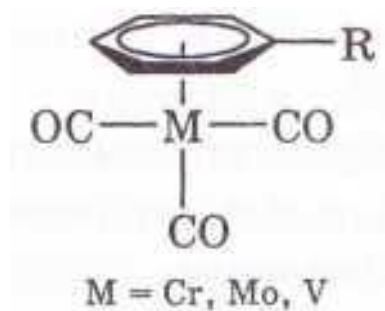
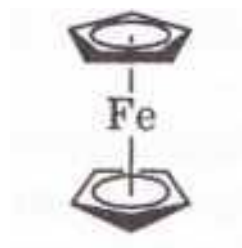
Важную группу металлокомплексов составляют π -комплексы с моноолефинами, например, комплексный анион соли Цейзе:



диеновые комплексы железа (η^4):



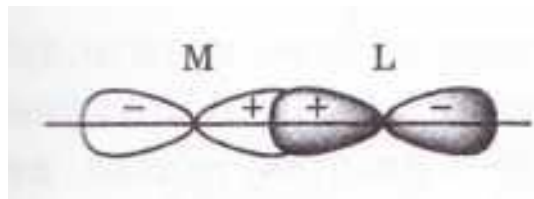
π -комплексы с пятью или шестью электронодонорными лигандами (η^5 - и η^6 -):



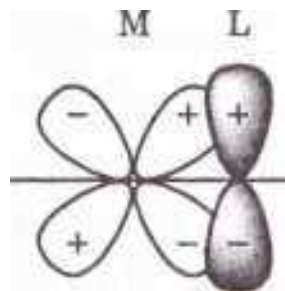
π -Комплексные соединения и соответствующие им лиганды принято обозначать греческой буквой η (эта), надстрочная цифра при которой указывает число атомов углерода, связанных с комплексообразователем (например, η^5 - и η^6 -).

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

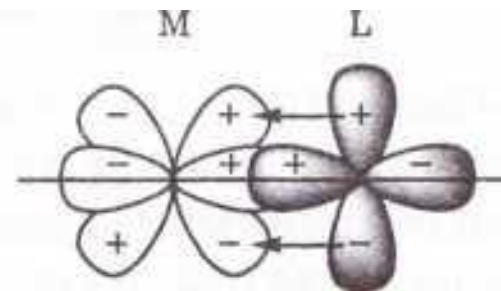
По типу образования химической связи с металлом (M) лиганды (L) делят на σ - и π -лиганды.



σ -СВЯЗЬ



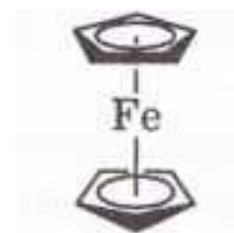
π -СВЯЗЬ



σ -И π -СВЯЗИ

Образование σ -связи между переходным металлом и лигандом идет за счет взаимодействия неподеленной пары электронов лиганда и вакантной гибридной орбитали металла. Такой лиганд называется **σ -лигандом**.

π -Лиганды - это лиганды, которые имеют донорные π -электронные пары (соединения с двойной или тройной связью, диены, производные ароматических соединений). Комплексы с π -лигандами называют **π -комплексами**, например, ферроцен.



σ -Лиганды делятся на 3 группы:

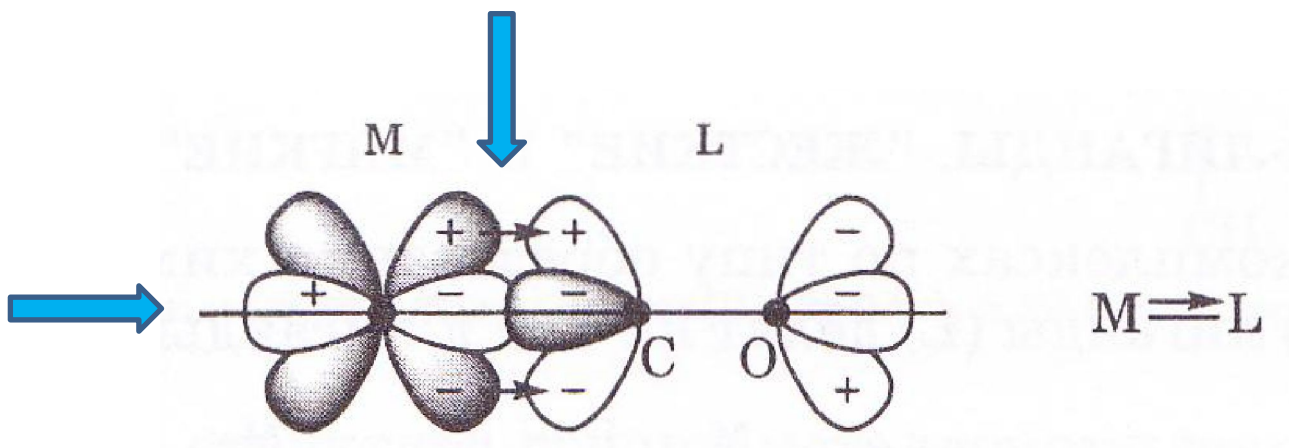
1) σ -лиганды, не содержащие низко лежащих вакантных орбиталей и имеющие только одну свободную пару электронов, например, H^- , R_3C^- , NH_3 и др.

2) σ -лиганды с несколькими свободными парами электронов, участвующими в образовании как σ -, так и π -связи с металлом, например, OH^- , Cl^- , Br^- , I^- . Такие σ -лиганды называют π -донорами.

3) σ -лиганды, имеющие одну свободную пару электронов и низко лежащую вакантную π -орбиталь энергетически доступную для d -электронов металла, например: P(OR)_3 , R_3P , R_2S , CO , NO , R_2N^- , CN^- и др.

Такой тип связывания металла с лигандом называют **π -дативной связью, а лиганды – π -акцепторами или π -кислотами.**

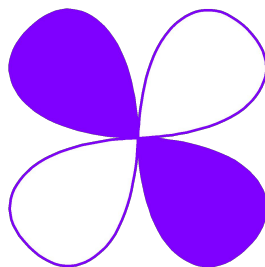
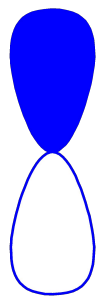
Например, рассмотрим связывание молекулы CO с металлом.



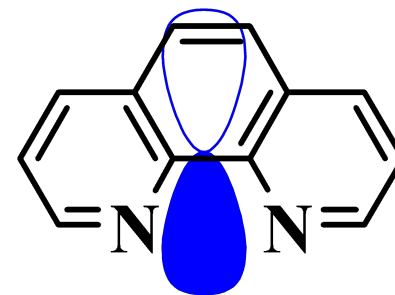
1. σ -Связь CO (L) с металлом (M) образуется в результате взаимодействия свободной орбитали M с заполненной несвязывающей 2p-орбиталью атома углерода CO.

2. π -Связь образуется в результате перекрывания d-орбитали металла, несущей неподеленную пару электронов (например d_{xy}), со свободной разрыхляющей π^* -орбиталью молекулы CO. Происходит «обратная» передача электронов с заполненной d-орбитали металла на разрыхляющую π^* -орбиталь лиганда, что усиливает донорно-акцепторное связывание, осуществляемое свободной парой электронов.

Связь М—СО упрочняется, когда сильный ЭД-лиганд, например, трифенилфосфин, находится во внутренней координационной сфере в *транс*-положении относительно карбонильного лиганда. При этом происходит смещение электронной плотности с R_3P на разрыхляющую орбиталь молекулы СО. *d*-Орбиталь металла выступает не только в качестве донора неподеленной пары электронов, но и проводника электронных эффектов. В результате дополнительного переноса электронов между лигандами происходит увеличение электронной плотности на атоме О и усиление поляризации СО. Реакционная способность оксида углерода возрастает.



L M L



о-фенантролин

По π-акцепторным свойствам лиганды можно расположить в ряд:
о-фенантролин < NO_2^- < CN^- < СО.

СТАДИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗА

Реакции, катализируемые комплексами металлов, представляют собой последовательность элементарных стадий, включающих:

- ввод реагента(ов) в координационную сферу металла;
- превращение координированных молекул;
- регенерация исходной формы каталитического комплекса.

Наиболее важными стадиями каталитических циклов с участием металлокомплексов являются:

1. Диссоциация комплексного соединения и координация (присоединение) лигандов.
2. Замещение лигандов.
3. Диссоциативная координация молекул с разрывом σ -связи (окислительное, гомолитическое и гетеролитическое присоединение).
4. Внедрение по связи металл - лиганд.
5. σ , π -Перегруппировки лиганда.
6. Реакции переноса электрона.
7. Восстановительное элиминирование.

При анализе элементарных стадий реакций, катализируемых диамагнитными комплексами металлов, следует руководствоваться правилом 16 и 18 электронов, сформулированного Толманом:

все превращения комплекса металла в ходе реакции происходят через образование промежуточных частиц, имеющих только 16 и 18 валентных электронов у металла, а изменение их числа на каждой стадии не превышает двух (0, +2 или -2).

(Исключения, 14, одноэлектронный перенос)

Число валентных электронов в комплексе определяется как сумма валентных электронов координируемого металла и электронов, донируемых лигандами внутренней координационной сферы, для образования донорно-акцепторной связи с металлом. Количество электронов, предоставляемых лигандом, зависит от природы лиганда, например:

2 электрона - Hal^- , Alk^- , Ar^- , H^- , CO , NR_3 , PR_3 ;

4 электрона - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$;

6 электронов - ArH , C_5H_5^- ;

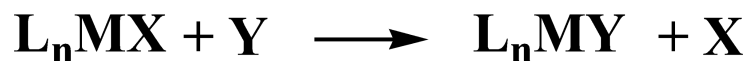
$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ЧВЭ = $10 + 4 \cdot 2 = 18$

$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ЧВЭ = $8 + 2 + 2 + 2 \cdot 2 = 16$

$\text{HCo}(\text{CO})_4$ ЧВЭ = $8 + 2 + 4 \cdot 2 = 18$

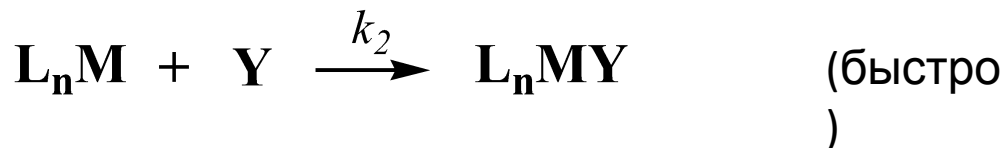
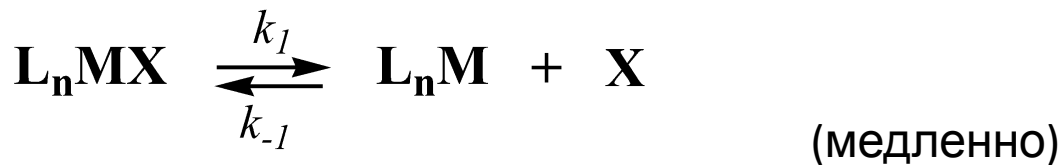
1. ЗАМЕЩЕНИЕ ЛИГАНДОВ

Замещение лигандов в координационной сфере комплекса обычно рассматривается как реакция нуклеофильного замещения



Известны три типа механизмов реакции замещения лигандов: диссоциативный, ассоциативный и синхронный.

Диссоциативный механизм (символ **D** или **S_N1**) включает медленную стадию диссоциации комплекса с образованием интермедиата с пониженным координационным числом и последующее быстрое присоединение входящего лиганда на свободное координационное место:



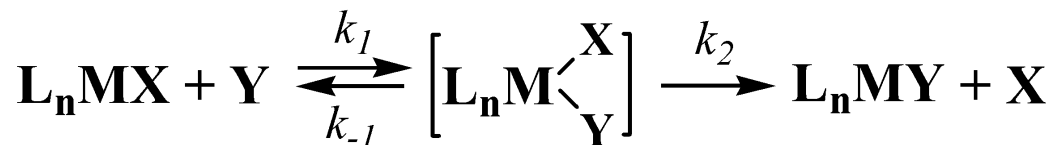
Кинетическое уравнение :

$$r = k_1 [L_nMX]$$

В основном диссоциативный механизм лигандного замещения проявляется в пяти- и шестикоординационных 18-электронных комплексах (например, $M(\text{CO})_5$, где $M = \text{Fe}, \text{Ru}$; $M(\text{CO})_5\text{L}$, $M(\text{CO})_4\text{L}_2$, где $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

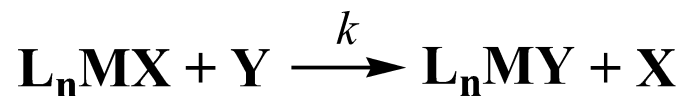
Повышению скорости диссоциации способствует увеличение объема лигандов. Так, в комплексах $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$ и $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{толил})_3]_4$ константы равновесия равны 10^{-10} М и $4 \cdot 10^{-2}$ М соответственно. Небольшое влияние на константу равновесия оказывают и электронные эффекты.

Ассоциативный механизм (символ **A** или **S_N2**) включает образование интермедиата с увеличенным координационным числом и последующее его разложение:



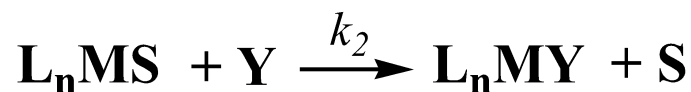
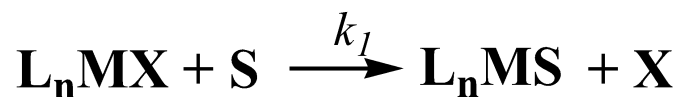
Ассоциативный механизм отмечается для плоско-квадратных комплексов (dsp^2 -гибридизация) - $\text{Rh}(\text{I}), \text{Ir}(\text{I}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Au}(\text{III})$.

Синхронный механизм (символ **J**) протекает без образования кинетически обнаруживаемого интермедиата (типа S_N2):

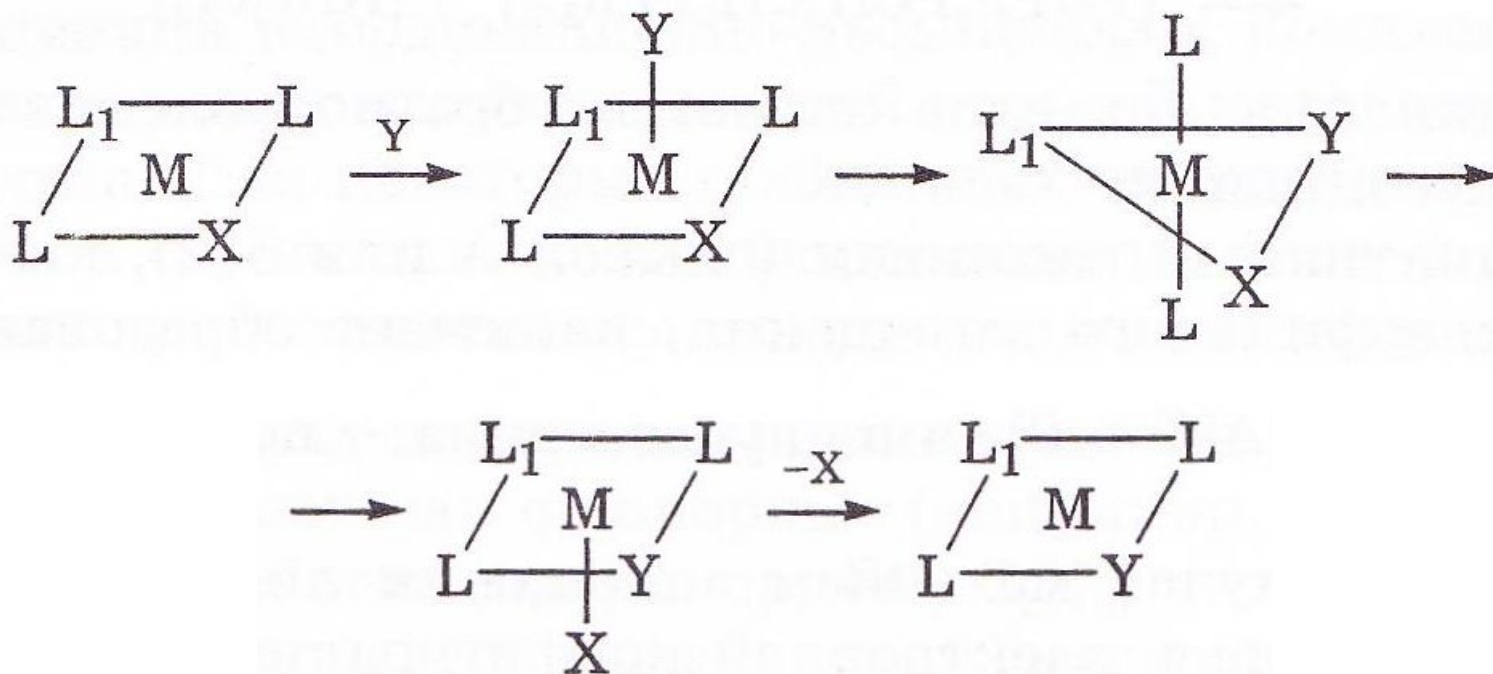


$$r = k[\mathbf{L_nMX}][\mathbf{Y}]$$

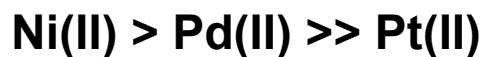
В ряде случаев в реакции участвует молекула растворителя (S), тогда замещение лиганда схематично можно представить:



Обычно замещение лиганда X на Y в плоско-квадратных 16-электронных комплексах протекает через следующие интермедиаты:



В общем случае механизм замещения лигандов зависит от электронной конфигурации атома металла и от природы лиганда. Скорость замещения в ряду Ni(II) - Pd(II) - Pt(II) изменяется следующим образом:



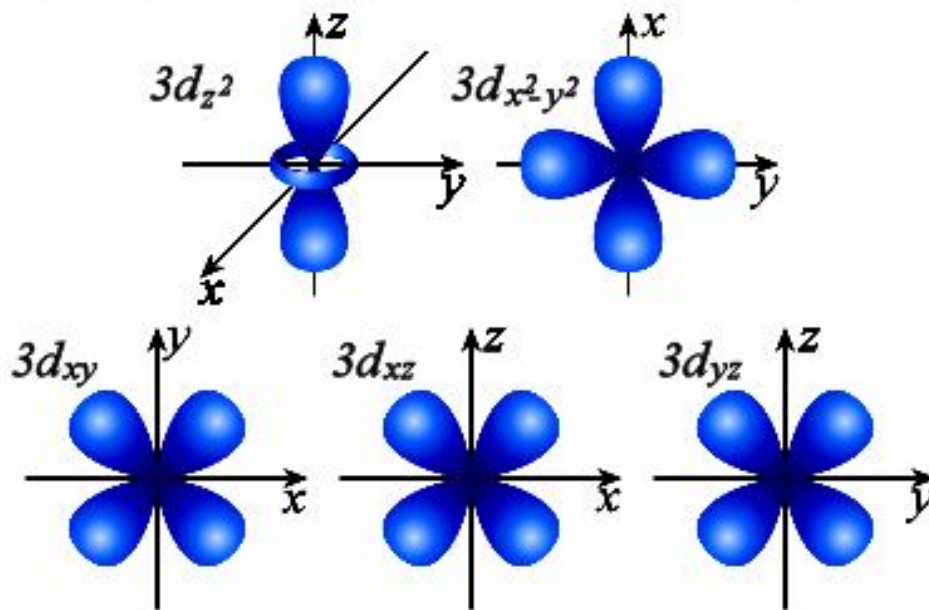
Лигандное замещение в квадратно-плоскостных координационно-ненасыщенных комплексах Pd(II) и Pt(II) обычно происходит по ассоциативному механизму. В случае вольфрама замещение CO на трифенилфосфин происходит по ассоциативному механизму, а в случае хрома - по диссоциативному.

Объемные лиганды, например $P(\text{трет-}C_4H_9)_3$, вытесняются из координационной сферы молекулой CO, но не замещаются при атаке более крупных молекул, например $PhC\equiv CPh$.

Замещение лигандов в металлокомплексах может протекать не только по двухэлектронному, но и по одноэлектронному (с участием радикалов) механизму. Одноэлектронные механизмы лигандного обмена также имеют диссоциативную или ассоциативную лимитирующие стадии.

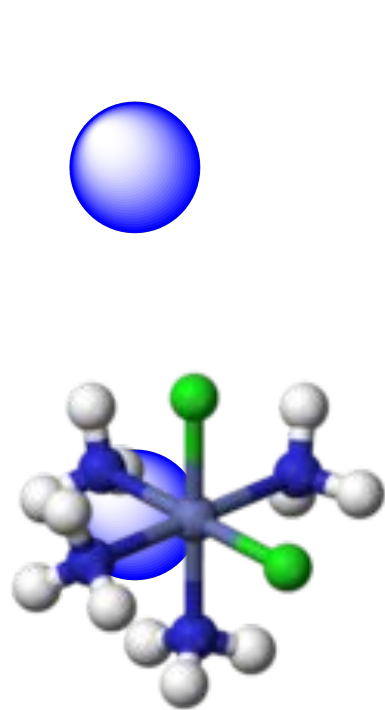
Многие гидриды переходных металлов чувствительны к присутствию кислорода. Следовые количества кислорода могут инициировать радикально-цепное замещение, тогда как в более высоких концентрациях кислород выступает как ингибитор.

Особенности влияния лигандов в *транс*- и *цис*-положениях

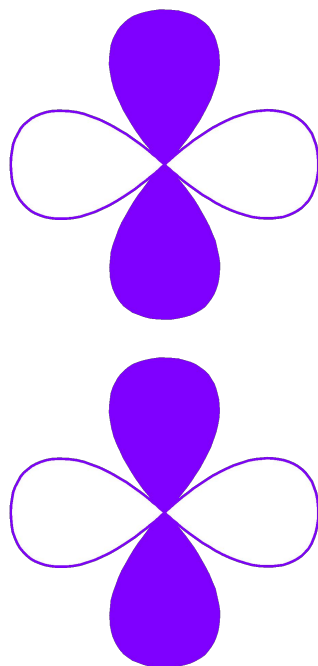


транс-Влияние лигандов в комплексах связано с электронными эффектами, а именно: с участием одной из орбиталей металла в образовании связи с двумя лигандами, расположенными в *транс*-положении друг к другу. *транс*-Эффект традиционно учитывается при рассмотрении квадратно-плоскостных d^8 -комплексов, т. е. для соединений с КЧ = 4.

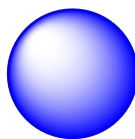
В то же время *транс*-эффект - это влияние лиганда на скорость лигандного замещения группы, находящейся в *транс*-положении к нему. Он включает факторы, оказывающие влияние как на переходное, так и на основное состояние. Поэтому *транс*-влияние необходимо рассматривать как кинетический, так и термодинамический эффекты.



цис-[CoCl₂(NH₃)₄]
+



транс-[CoCl₂(NH₃)₄]
+

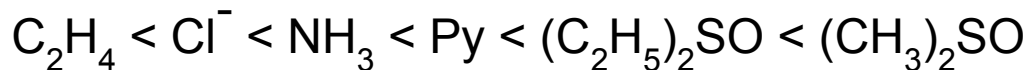


По способности облегчать замещение в *транс*-положении лиганды располагаются в следующий ряд для Pt(II):



Лигандное замещение в 16-электронных координационно-ненасыщенных комплексах происходит обычно со значительно большими скоростями, чем в 18-электронных комплексах.

В реакциях лигандного замещения проявляется также *цис*-эффект. Ряд *цис*-влияния лигандов для комплексов Pt(II) имеет вид:



Обычно *цис*-влияние лигандов осложнено различными факторами в гораздо большей степени, чем *транс*-влияние, в частности, - стерическими препятствиями.