

# 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 H<sub>2</sub> и др.

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

1938. Получение альдегидов из олефинов и синтез газа (CO + H<sub>2</sub>), Кат. на основе Co. (Гидроформилирование).

1954. К. Циглер. Полимеризация этилена на TiCl<sub>3</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl Кат. Процесс идет при комн. температуре и атм. давлении!!!

1960. Внедрен в производство «Вакер-процесс» - окисление этилена в присутствии PdCl<sub>2</sub> – CuCl<sub>2</sub> – 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 *комплексобразователем*, а окружающие его частицы - *лигандами*.

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

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

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

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	$\text{Rh}^{+3}$ , $\text{Co}^{+3}$ , $\text{Pt}^{+4}$ , $\text{Ru}^{+2}$ , $\text{Mn}^0$ , $\text{Cr}^0$
$d^8$	5	$\text{Re}^0$ , $\text{Ru}^0$ , $\text{Os}^0$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Rh}^{+1}$ , $\text{Ir}^{+1}$ , $\text{Pd}^{+2}$ , $\text{Pt}^{+2}$
$d^{10}$	4	$\text{Pd}^0$ , $\text{Pt}^0$ , $\text{Ni}^0$

Так для конфигурации металла  $d^6$ , которая реализуется у  $\text{Mo}^0$ ,  $\text{Rh}^{+3}$ ,  $\text{Ru}^{+2}$ , 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  $\text{Mo}^0$  имеет электронную конфигурацию валентного уровня  $4d^55s^1$ , т. е. 6 электронов, поэтому общее число валентных электронов комплекса:  $12 + 6 = 18$ .

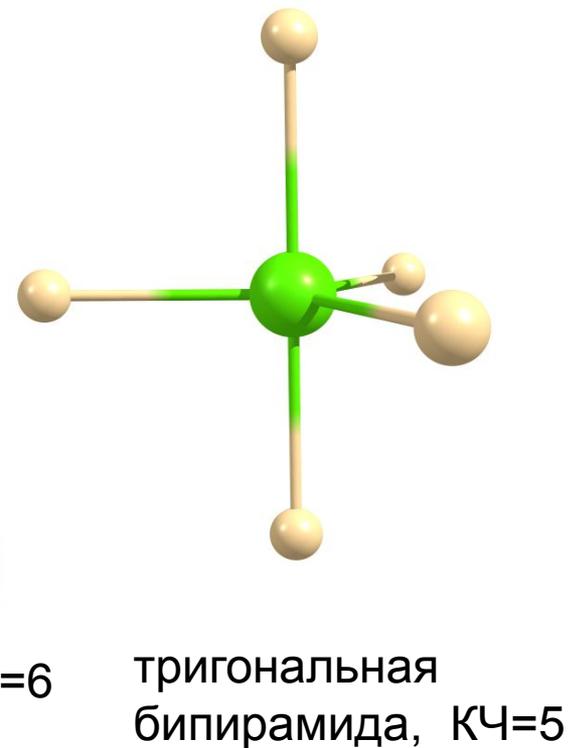
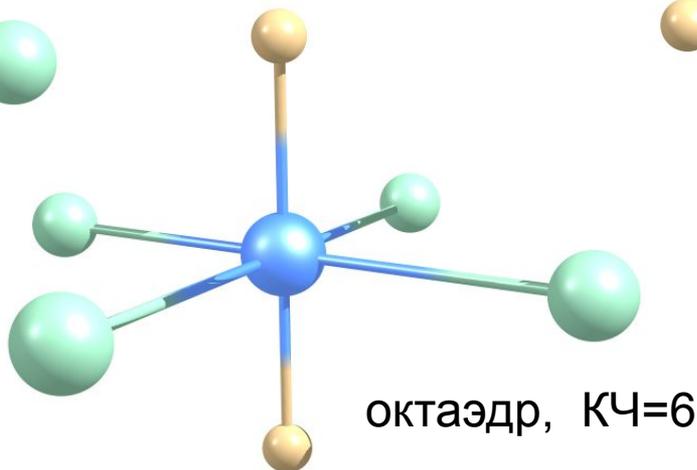
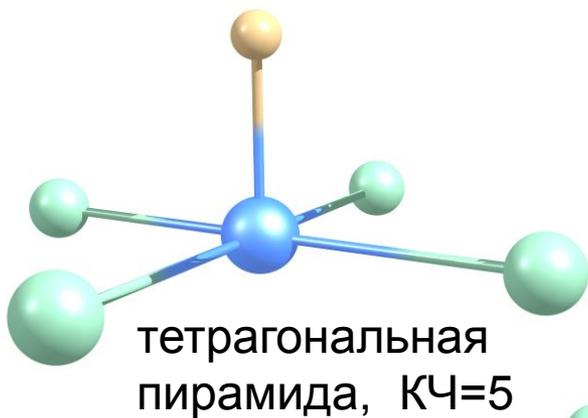
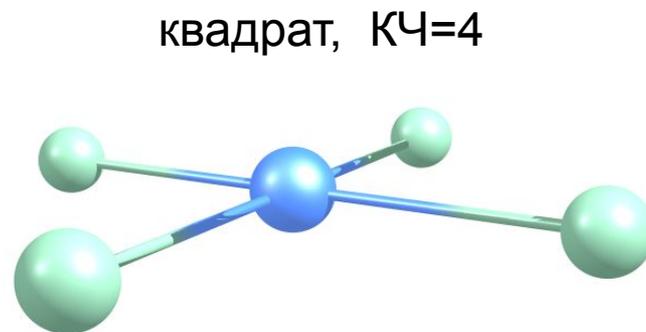
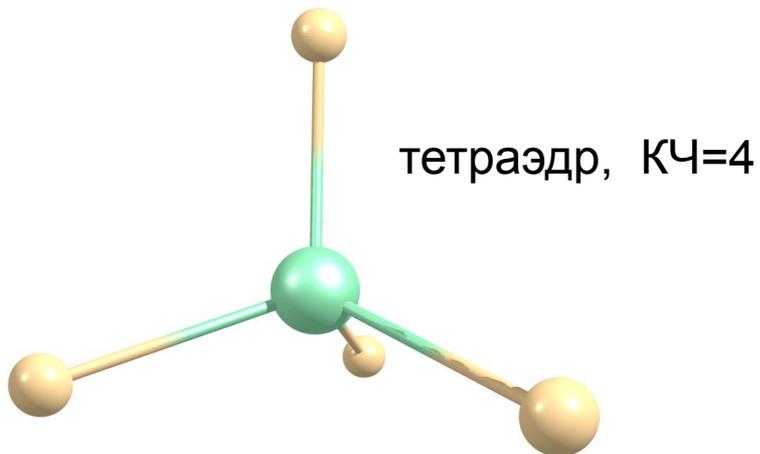
Во внутренней сфере **координационно-ненасыщенных комплексов** с 16 валентными электронами имеется одно **вакантное** координационное место, которое может быть занято молекулой растворителя. Например, в комплексе Уилкинсона  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  родий(I) имеет электронную конфигурацию  $4d^85s^0$  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.

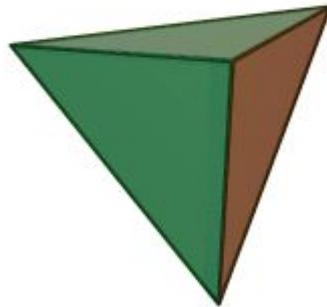
Электронная конфигурация и координационное число центрального атома, а также лигандное окружение определяют **геометрию** комплексного соединения.

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

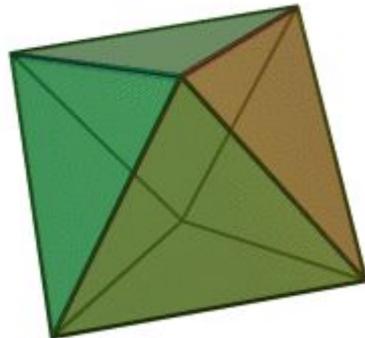
# Пространственное расположение лигандов в комплексах переходных металлов



# ***ТЕТРАЭДР***



# ***ОКТАЭДР***

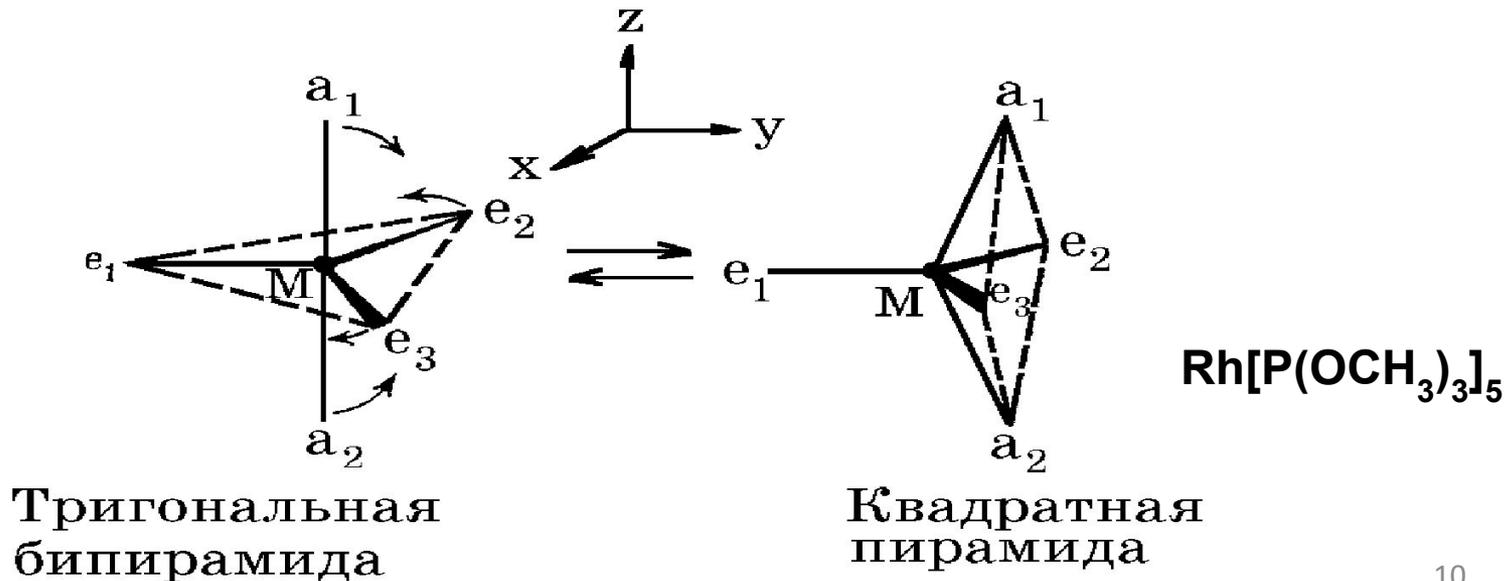


Плоско-квадратная конфигурация наиболее характерна для комплексов Pt(II), Pd(II), Au(III), Rh(I), Ir(I), тетраэдрическая - для Ni(II), Cu(II), Co(II), а октаэдрическая - для Cr(III), Co(III), Pt(IV), Rh(III), Ir(III).

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:  
 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ .

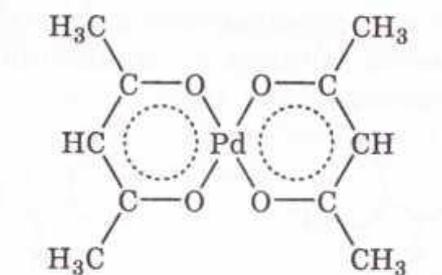
Важнейшими характеристиками лиганда являются природа и число (координационная емкость) донорных атомов, электронная конфигурация, основность, заряд и стерические свойства.

**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 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ).

- **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

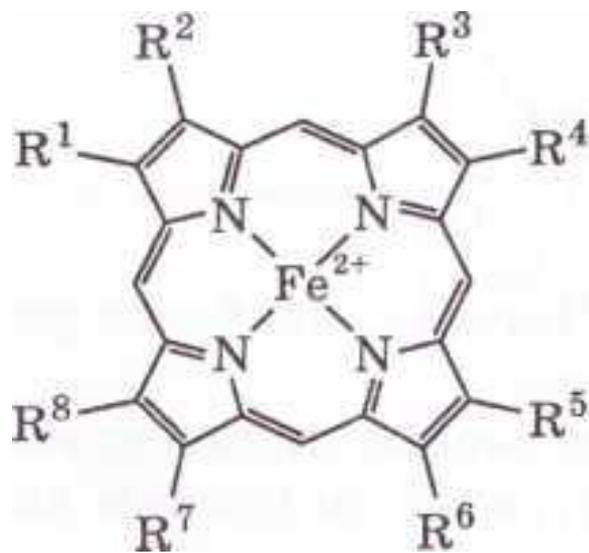
**бидентатные лиганды:** оксалатный ион  $C_2O_4^{2-}$ ,  
ацетилацетон  $CH_3COCH_2COCH_3$ ;

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

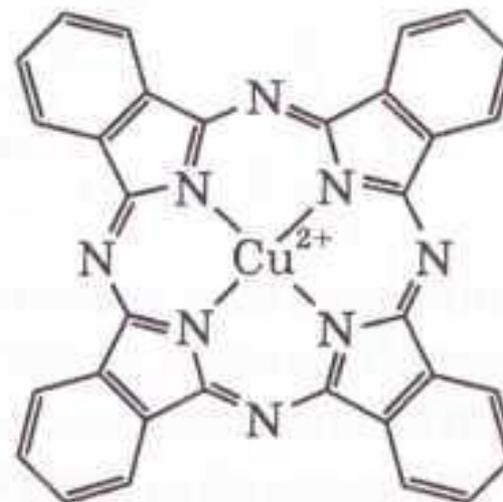
**Амбидентатными лигандами** называют такие лиганды, которые могут координироваться с центральным атомом двумя или более способами. Например, цианидный лиганд.



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



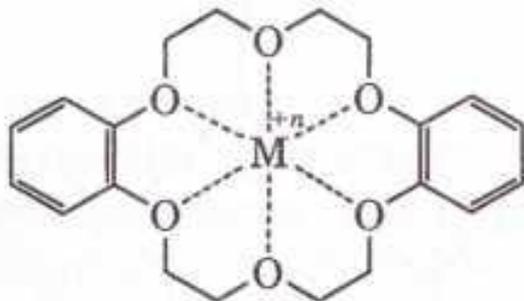
**1**



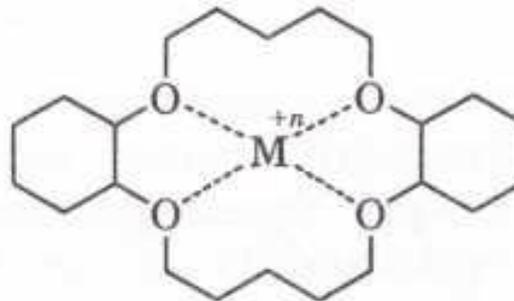
**2**

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

## Краун-соединения (краун-эфиры):



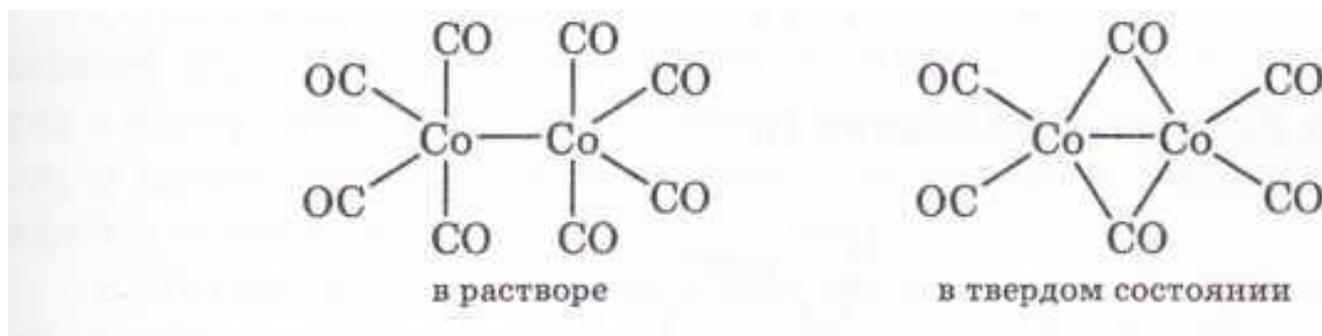
дибензо-18-краун-6



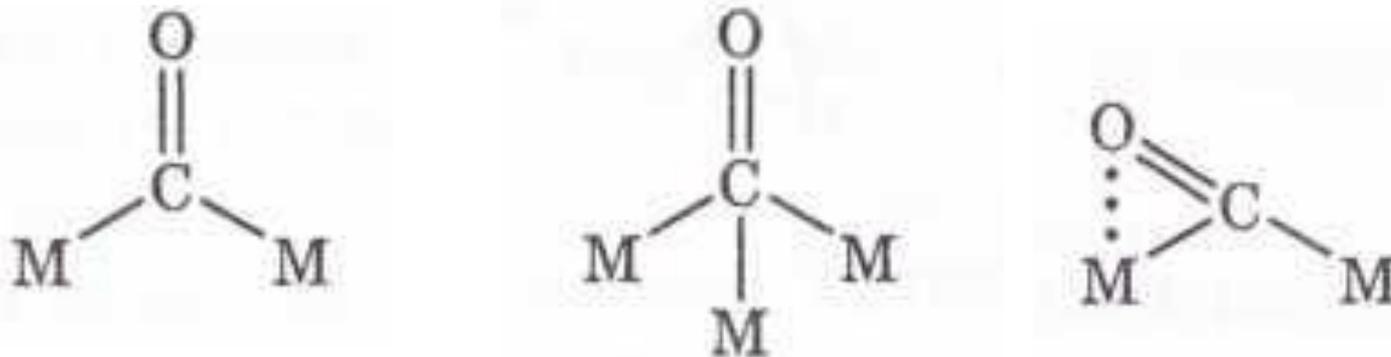
дициклогексил-14-краун-4

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.

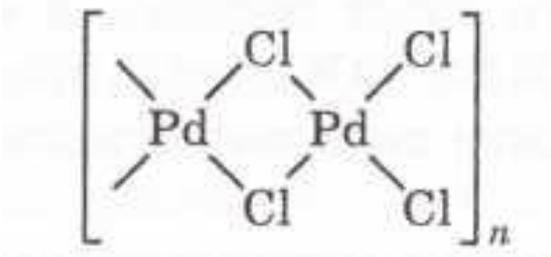
Координационные соединения могут быть в виде **однойдерных** и **многоядерных комплексов**, например, мостиковые комплексы, образованные молекулами или ионами, способными связываться с двумя или более атомами (ионами) металлов. Например, карбонил кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ :



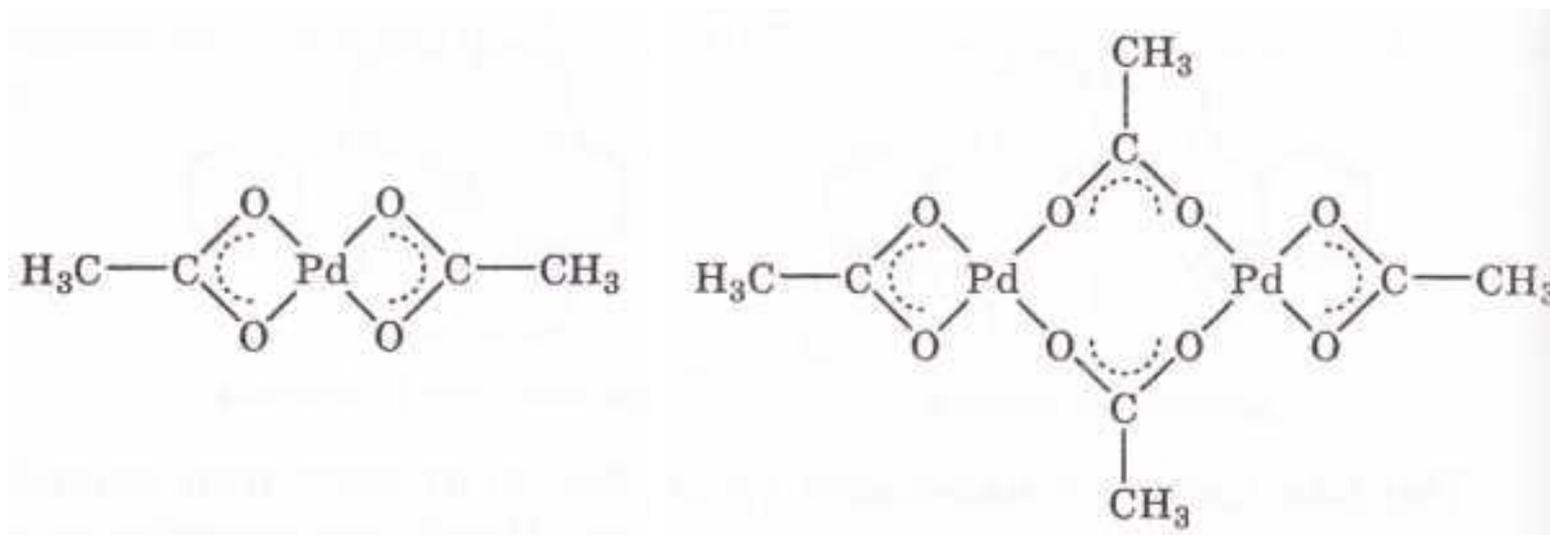
В карбонильных комплексах оксид углерода выступает как в качестве концевой лиганда ( $\text{M}-\text{C}=\text{O}$ ), так и мостика, связывающего два или три атома металла:



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

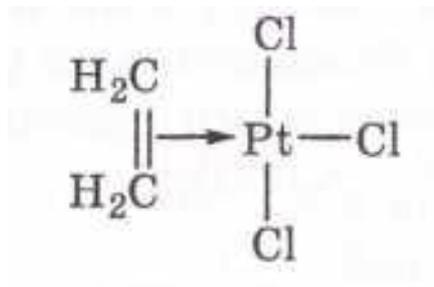


полимерный хлоридный комплекс палладия(II)

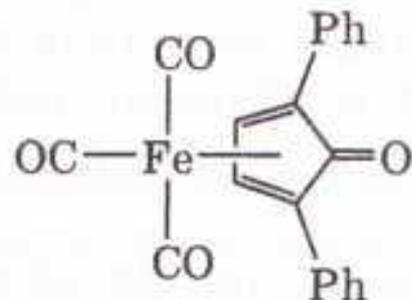


карбоксилатные комплексы палладия(II)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  и  $\text{Pd}_2(\text{OAc})_4$ .

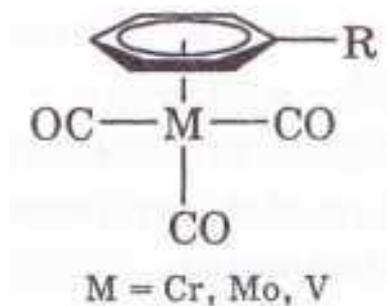
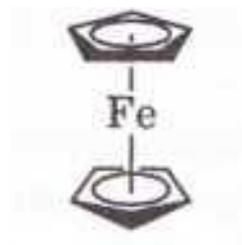
Важную группу металлокомплексов составляют  $\pi$ -комплексы с моноолефинами, например, комплексный анион соли Цейзе:



диеновые комплексы железа ( $\eta^4$ ):



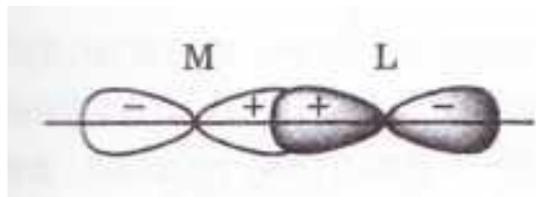
$\pi$ -комплексы с пятью или шестью электронодонорными лигандами ( $\eta^5$ - и  $\eta^6$ -):



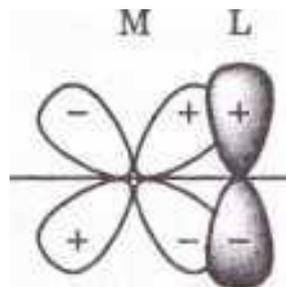
*$\pi$ -Комплексные соединения и соответствующие им лиганды принято обозначать греческой буквой  $\eta$  (эта), надстрочная цифра при которой указывает число атомов углерода, связанных с комплексообразователем (например,  $\eta^5$ - и  $\eta^6$ -).*

# ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

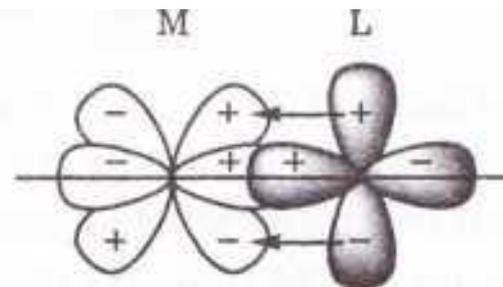
По типу образования химической связи с металлом (M) лиганды (L) делят на  $\sigma$ - и  $\pi$ -лиганды.



$\sigma$ -СВЯЗЬ



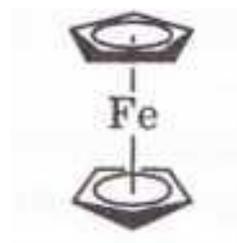
$\pi$ -СВЯЗЬ



$\sigma$ -И  $\pi$ -СВЯЗИ

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

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



$\sigma$ -Лиганды делятся на 3 группы:

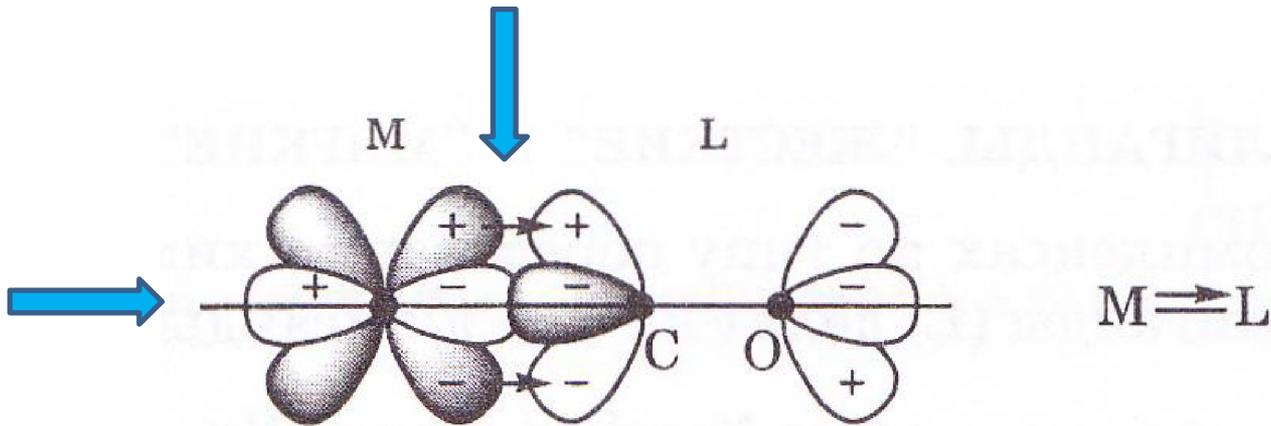
1)  $\sigma$ -лиганды, не содержащие низко лежащих вакантных орбиталей и имеющие только одну свободную пару электронов, например,  $\text{H}^-$ ,  $\text{R}_3\text{C}^-$ ,  $\text{NH}_3$  и др.

2)  $\sigma$ -лиганды с несколькими свободными парами электронов, участвующими в образовании как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи с металлом, например,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Такие  $\sigma$ -лиганды называют  $\pi$ -донорами.

3)  $\sigma$ -лиганды, имеющие одну свободную пару электронов и низко лежащую вакантную  $\pi$ -орбиталь энергетически доступную для  $d$ -электронов металла, например:  $\text{P(OR)}_3$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{R}_2\text{N}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и др.

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

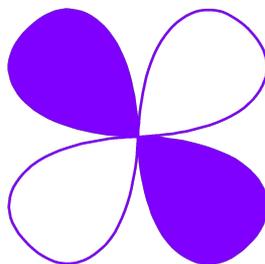
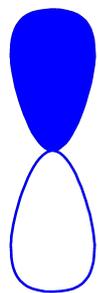
Например, рассмотрим связывание молекулы CO с металлом.



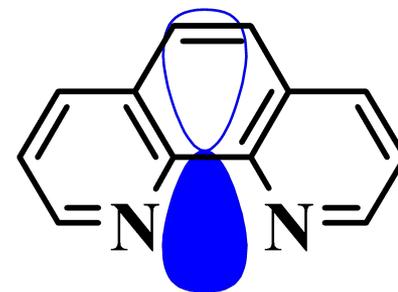
1.  $\sigma$ -Связь CO (L) с металлом (M) образуется в результате взаимодействия свободной орбитали M с заполненной несвязывающей 2p-орбиталью атома углерода CO.

2.  $\pi$ -Связь образуется в результате перекрывания d-орбитали металла, несущей неподеленную пару электронов (например  $d_{xy}$ ), со свободной разрыхляющей  $\pi^*$ -орбиталью молекулы CO. Происходит «обратная» передача электронов с заполненной d-орбитали металла на разрыхляющую  $\pi^*$ -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  $\sigma$ -связи (окислительное, гомолитическое и гетеролитическое присоединение).
4. Внедрение по связи металл - лиганд.
5.  $\sigma$ ,  $\pi$  -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 -  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{Alk}^-$ ,  $\text{Ar}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ;

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

6 электронов -  $\text{ArH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ;

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

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

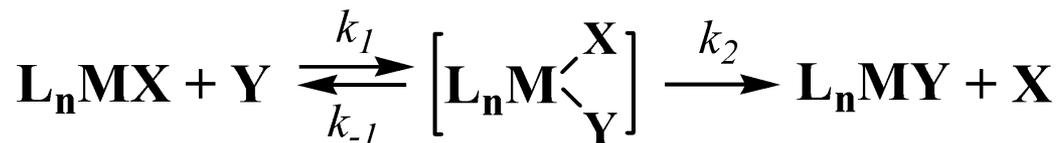
$\text{HCo}(\text{CO})_4$  ЧВЭ =  $8 + 2 + 4 \cdot 2 = 18$



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  $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ).

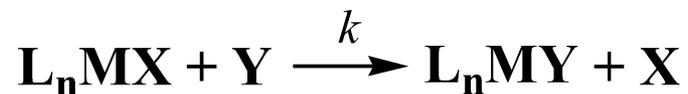
Повышению скорости диссоциации способствует увеличение объема лигандов. Так, в комплексах  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_4$  и  $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{толил})_3]_4$  константы равновесия равны  $10^{-10}$  М и  $4 \cdot 10^{-2}$  М соответственно. Небольшое влияние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

**Ассоциативный механизм** (символ **A** или **S<sub>N</sub>2**) включает образование интермедиата с увеличенным координационным числом и последующее его разложение:



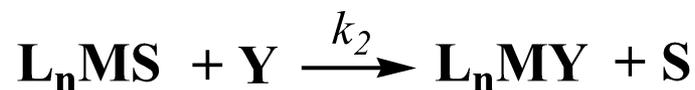
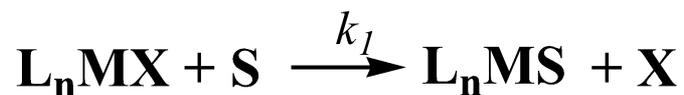
Ассоциативный механизм отмечается для плоско-квадратных комплексов ( $dsp^2$ -гибридизация) -  $\text{Rh}(\text{I}), \text{Ir}(\text{I}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{Pt}(\text{II}), \text{Au}(\text{III})$ .

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

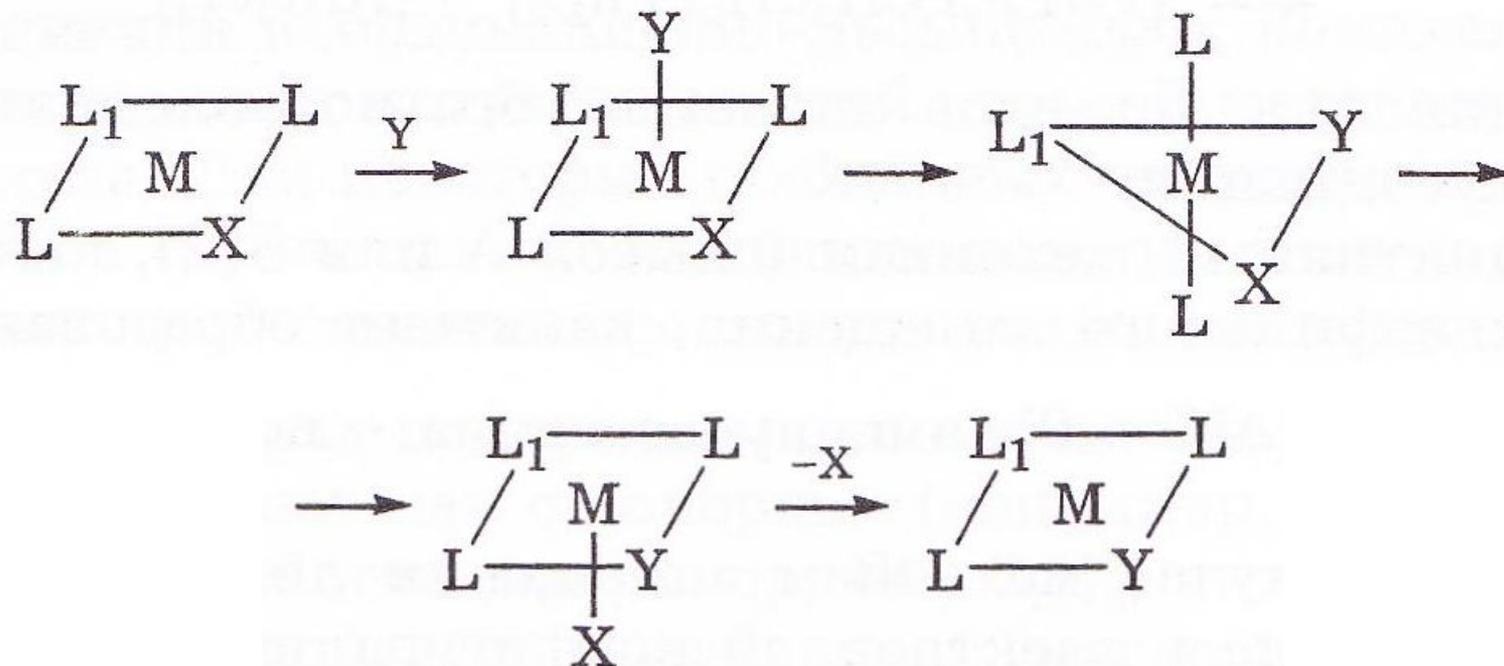


$$r = k[L_nMX][Y]$$

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:



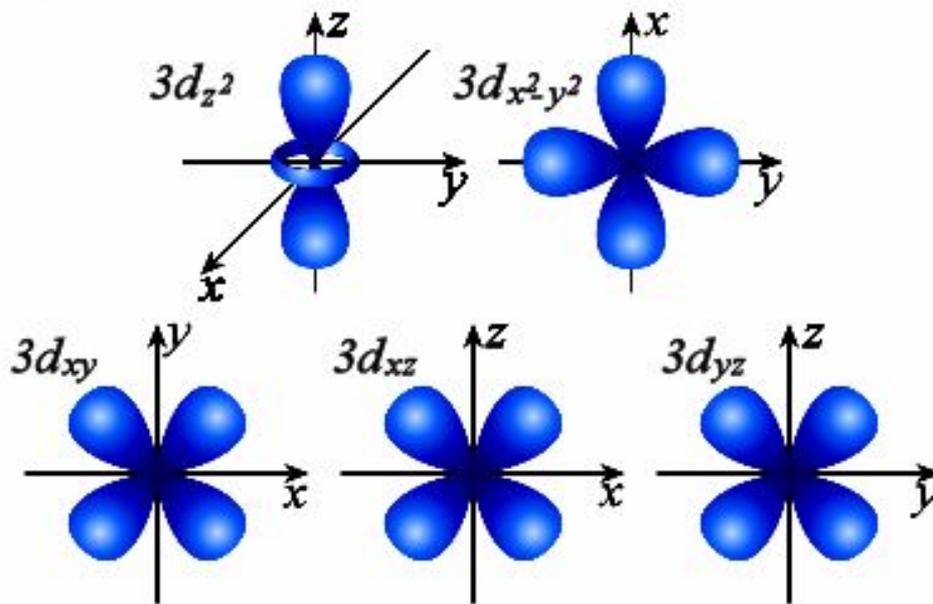
Лигандное замещение в квадратно-плоскостных координационно-ненасыщенных комплексах Pd(II) и Pt(II) обычно происходит по ассоциативному механизму. В случае вольфрама замещение CO на трифенилфосфин происходит по ассоциативному механизму, а в случае хрома - по диссоциативному.

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.

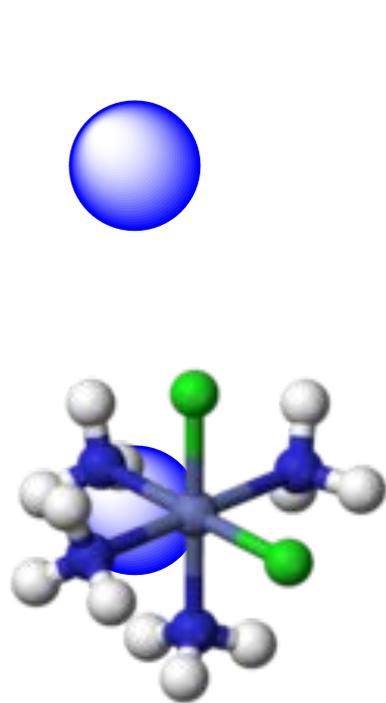
Многие гидриды переходных металлов чувствительны к присутствию кислорода. Следовые количества кислорода могут инициировать радикально-цепное замещение, тогда как в более высоких концентрациях кислород выступает как ингибитор.

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

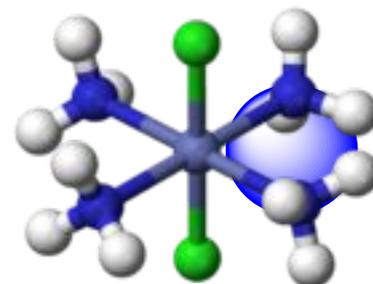
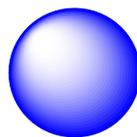
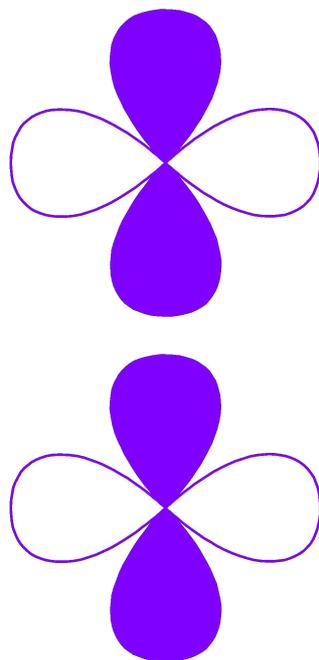


*транс*-Влияние лигандов в комплексах связано с электронными эффектами, а именно: с участием одной из орбиталей металла в образовании связи с двумя лигандами, расположенными в *транс*-положении друг к другу. *транс*-Эффект традиционно учитывается при рассмотрении квадратно-плоскостных  $d^8$ -комплексов, 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*-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  
+



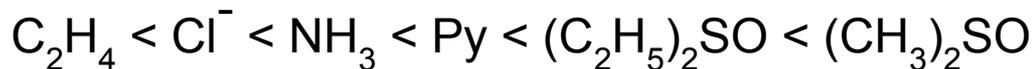
*транс*-[CoCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]  
+

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.